

Combustão de Carvões de Alguns Resíduos Agrícolas em Leito Fluidizado. Obtenção de Dados Cinéticos.

Simão Onofre Vaz Lourenço Mateus



Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Orientador na FEUP: Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho

Orientador no INEGI: Pedro Miguel Rebelo Resende

29 de Julho de 2019

Combustão de Carvões de Alguns Resíduos Agrícolas em Leito Fluidizado. Obtenção de Dados Cinéticos.

Simão Onofre Vaz Lourenço Mateus

Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Na presente dissertação optou-se por utilizar ponto como separador decimal devido a limitações inerentes a um dos programas utilizados no processamento de dados que impossibilitaram o uso da vírgula decimal.

Resumo

A presente dissertação foi realizada no âmbito da Unidade Curricular Dissertação do quinto ano da opção de Energia Térmica do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

O objetivo deste trabalho é a determinação de dados cinéticos e difusivos da queima de três tipos de carvão vegetal em leito fluidizado. São completados os estudos do carvão de kiwi (*Actinidia deliciosa*) e de videira (*Vitis vinifera*) iniciados anteriormente e é feito o estudo preliminar do carvão de tojo (*Ulex europaeus*).

Inicialmente determinaram-se experimentalmente as velocidades mínimas de fluidização do leito para cada temperatura. Tal foi conseguido medindo a queda de pressão no leito variando o caudal de ar fornecido ao reator. O traçado das curvas da queda de pressão em função da velocidade permitiu o conhecimento das velocidades mínimas de fluidização.

Foi realizada a pirólise de péletes de tojo a 800°C em leito fluidizado, enquanto que os carvões de kiwi e videira foram preparados num estudo anterior. No entanto, foi realizada a caracterização química das três espécies de carvões.

Os ensaios de queima foram realizados com partículas cilíndricas caracterizadas pela sua razão entre comprimento e diâmetro, de modo a garantir a estabilidade dimensional das cargas introduzidas no leito. Esta particularidade permitiu o estudo da influência da utilização do fator de forma no desenvolvimento da combustão. Os ensaios de combustão foram realizados às temperaturas de 750, 820, 850 e 900°C, com a razão $U/U_{mf} = 2$ e cargas com massa a rondar os 2g. Através da análise da evolução temporal do CO₂ contido nos gases de escape, foi possível determinar a resistência global de combustão, que permitiu obter a constante da taxa de reação e o número de Sherwood. Estes parâmetros são importantes para determinar o mecanismo controlador da reação. No caso concreto dos carvões de kiwi e de videira, com a avaliação criteriosa do efeito da queima dos voláteis no balanço do CO₂ emitido na combustão, assim como da não esfericidade das partículas em queima, conseguiu-se uma avaliação mais precisa dos mecanismos de controlo da combustão. Constatou-se então que a combustão era dominada predominantemente pela difusão, complementando-se assim estudos anteriores. Foram obtidos os valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial para os carvões de kiwi e de videira, com o ajuste de uma lei de Arrhenius aos dados cinéticos obtidos.

O carvão de tojo revelou um controlo puramente difusivo, ou seja, uma cinética infinitamente rápida, pelo que não foi possível ajustar a lei de Arrhenius a este caso.

Abstract

This dissertation was developed within the Integrated Master's in Mechanical Engineering syllabus in Thermal Energy branch of the same course, regarding the fifth grade course Dissertation, taught at the Faculty of Engineering of University of Porto (FEUP).

The purpose of the present study is the determination of diffusive and kinetic data for three types of biochar in fluidized bed combustion. Kiwi (*Actinidia deliciosa*) and vine (*Vitis vinifera*) biochar studies are completed and a preliminar study of gorse (*Ulex europaeus*) is initiated.

Minimum fluidizing velocities were experimentally determined for each temperature, by measuring the pressure drop in the bed by varying the air flow through it and drawing the pressure-drop vs. velocity diagram.

Gorse pellets were pyrolysed in fluidised bed at 800°C while the kiwi and vine biochars were prepared in a previous study. Subsequently, proximate analysis were made for these three types of biochar.

Burning tests were performed with these biochar cylindrical particles, characterized by their length to diameter ratio, so batches dimensional stability is assured during combustion process. This particularity allowed to evaluate the influence of the shape factor study upon the combustion development. Combustion tests were held at 750, 820, 850 and 900°C, with $U/U_{mf} = 2$ for batch with masses around 2 g. By analyzing the CO₂ temporal evolution of the flue gases, it was possible to determine the global combustion resistance, which allowed to obtain the heterogeneous reaction rate constant and the Sherwood number. These parameters are important to determine the reaction's controlling mechanism. Through a careful quantification of the importance of the volatiles combustion upon the overall CO₂ balance, in addition to the CO₂ released from the carbonaceous residue combustion, as well as of the particle's non sphericity, a better conclusion was achieved as far as the combustion control was concerned. Accordingly, predominantly diffusion controlled burning mechanism was revealed by these parameters analysis. Activation energy and pre-exponential factor were obtained for kiwi and vine biochar, with an Arrhenius law adjustment to the kinetic data.

Gorse's biochar has revealed a purely diffusive control, which means infinitely fast kinetics, so it was not possible to adjust an Arrhenius law to this case.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador e Professor Carlos Pinho, por todo o apoio prestado, quer na elaboração do presente texto, quer nos conhecimentos que me transmitiu.

Agradeço ao meu co-orientador Pedro Resende agradeço os conselhos e o apoio prestado.

Agradeço ao INEGI por providenciar as instalações necessárias para a realização da tese.

Agradeço ao Engenheiro Victor Ferreira que se mostrou sempre disponível a ajudar, me ensinou as práticas do laboratório e contribuiu positivamente com a sua vasta experiência.

Agradeço à Mariana Silva e à Aida Sanches pela companhia e motivação prestada no laboratório.

Agradeço ao Francisco Vide por me iniciar no Python e por ser um bom amigo com quem é possível ter conversas complexas de Mecânica dos Fluidos.

Agradeço a todos os amigos que estiveram presentes no meu percurso académico. Todos me ensinaram coisas e me tornaram uma pessoa melhor.

Agradeço à Mariana Parente pelo apoio incondicional.

Agradeço aos meus pais e irmãos e avós por todo o apoio que demonstraram e pelas oportunidades que me proporcionaram.

Simão Mateus

“Calculei o norte, fei-me na sorte, dei uma de forte e fui”

Miguel Araújo

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento energético	1
1.2	Motivação	5
1.3	INEGI	5
1.4	Estrutura da dissertação	5
2	Biomassa	7
2.1	Considerações gerais	7
2.2	Propriedades	8
2.2.1	Poder calorífico	9
2.2.2	Massa volúmica	9
2.2.3	Teor de humidade	9
2.2.4	Teor de carbono fixo e matérias voláteis	9
2.2.5	Teor em cinzas	10
2.3	Conversão de biomassa	10
2.4	Processo de densificação da biomassa	11
2.5	Tecnologias de combustão de biomassa	14
3	Combustão em leito fluidizado	19
3.1	Considerações iniciais	19
3.2	Mecanismo de queima	20
4	Instalação experimental	25
4.1	Esquemas da instalação	25
4.1.1	Obtenção da velocidade mínima de fluidização	26
4.1.2	Pirólise	27
4.1.3	Ensaio de combustão	28
4.2	Componentes da instalação	28
4.2.1	Caracterização do leito	29
4.2.2	Reator	30
4.2.3	Sondas de temperatura	36
4.2.4	Controlador de temperatura	36
4.2.5	Analizador de CO ₂	36
4.2.6	Placas de aquisição de dados	36
4.2.7	Condensador e bomba de aspiração	36
4.2.8	Válvulas	38
4.2.9	Placa orifício	40
4.2.10	Manómetro de coluna de água	40

4.2.11	Sonda de pressão	40
4.2.12	Tomada dos gases de combustão	40
4.2.13	Balanças	40
4.2.14	Software utilizado	42
5	Procedimento experimental	45
5.1	Obtenção da velocidade mínima de fluidização	45
5.1.1	Considerações teóricas	45
5.1.2	Procedimento experimental	46
5.2	Pirólise de tojo	47
5.2.1	Pirólise	47
5.2.2	Procedimento	48
5.2.3	Caracterização do carvão das espécies	48
5.3	Ensaio de combustão	50
5.3.1	Preparação da carga	50
5.3.2	Ensaio de queima	51
6	Resultados experimentais	53
6.1	Velocidade mínima de fluidização	53
6.1.1	Processo de cálculo	53
6.1.2	Resultados	54
6.1.3	Comparação com a equação teórica	56
6.2	Ensaio de combustão	57
6.2.1	Dados dos ensaios	57
6.2.2	Evolução da concentração de CO ₂	59
6.2.3	Integração da curva de CO ₂	63
6.2.4	Resistência global de combustão	64
6.2.5	Obtenção de dados cinéticos e difusivos	67
6.2.6	Comparação e avaliação dos resultados	71
7	Conclusões e trabalhos futuros	77
	Referências	79
A	Rotinas de Python	83
A.1	Cálculo e representação da reta de calibração em caudal mássico da placa orifício	83
A.2	Cálculo e representação gráfica da velocidade mínima de fluidização	85
A.3	Cálculo da velocidade mínima de fluidização teórica	89
A.4	Tratamento dos dados de queima	91
A.5	Representações gráficas da concentração de CO ₂ , fração de queimados, resistência global de combustão e reta	95
A.6	Cálculo da temperatura das partículas	99
A.7	Equação de <i>Arrhenius</i>	101
B	Calibração da placa orifício	103
B.1	Fundamento teórico	104
B.2	Descrição da instalação	106
B.3	Procedimento experimental	106
B.4	Resultados	107

C Resistência de combustão	111
D Fração mássica de carbono consumida	115

Lista de Figuras

1.1	Consumo de energia primária por fonte de energia, em percentagem.	2
1.2	Consumo de energia primária por fonte de energia em percentagem em Portugal.	3
1.3	Evolução temporal da incorporação de FER na produção de eletricidade e peso relativo de cada FER no processo.	3
1.4	Produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis.	4
2.1	Comparação do teor de humidade do combustível com o <i>PCI</i>	10
2.2	Processos de briquetagem.	12
2.3	Processo de peletização.	13
2.4	Fábrica de péletes.	13
2.5	Principais sistemas de combustão.	17
3.1	Regimes de fluidização.	20
3.2	Variação da resistência global de combustão com o diâmetro da partícula, em função do tipo de controlo da reação.	24
4.1	Instalação de queima utilizada no presente estudo.	25
4.2	Representação esquemática da instalação preparada para a obtenção da velocidade mínima de fluidização.	26
4.3	Representação esquemática da instalação preparada para a pirolisação das peletes de tojo.	27
4.4	Esquema da instalação preparada para a análise da combustão.	28
4.5	Crivo vibratório.	29
4.6	Areia utilizada.	30
4.7	Representação do reator.	31
4.8	Local da alimentação gasosa.	32
4.9	Representação do distribuidor.	32
4.10	Tubo do reator.	33
4.11	Tubeira convergente.	34
4.12	Matéria-prima e produto final da resistência.	34
4.13	Sequência de montagem da resistência.	35
4.14	Ponto de quebra da resistência.	35
4.15	Pormenor da montagem do isolamento.	36
4.16	Controlador utilizado.	37
4.17	Analisador de CO ₂	37
4.18	Placas de aquisição de dados utilizadas.	38
4.19	Condensador e bomba de amostragem.	38
4.20	Válvula reguladora de caudal.	39
4.21	Válvula redutora de pressão.	39

4.22	Válvulas de corte.	39
4.23	Placa orifício e respectiva curva de calibração.	40
4.24	Manómetros de coluna de água utilizados.	41
4.25	Sonda de pressão e pormenor do furo.	41
4.26	Balanças utilizadas.	42
4.27	Interface do programa DasyLab.	43
4.28	Programa e ficheiro obtido.	43
4.29	Ambiente Spyder.	44
5.1	Evolução da queda de pressão com a velocidade do gás.	46
5.2	Histerese representativa captada num dos ensaios de determinação de velocidade mínima de fluidização.	47
5.3	Procedimento da pirólise.	48
5.4	Exemplo das classes das partículas.	51
5.5	Procedimento dos ensaios de queima.	52
6.1	Gráficos obtidos nos ensaios de velocidade mínima de fluidização.	55
6.2	Evolução temporal da concentração de CO ₂ obtida nos ensaios de carvão de kiwi.	59
6.3	Representação da evolução temporal da concentração de CO ₂ , separando a queima inicial dos voláteis da subsequente queima do resíduo sólido carbonoso.	61
6.4	Evolução da concentração de CO ₂ obtida nos ensaios de carvão de videira.	62
6.5	Evolução da concentração de CO ₂ obtida nos ensaios de carvão de tojo.	63
6.6	Comparação dos resultados com e sem a correção de esfericidade.	66
6.7	Andamentos das curvas observados.	67
6.8	Dados instantâneos de resistência global de combustão e diâmetro para gama selecionada e reta de ajuste obtida para os ensaios de kiwi.	68
6.9	Dados instantâneos de resistência global de combustão e diâmetro para gama selecionada e reta de ajuste obtida para os ensaios de videira.	69
6.10	Dados instantâneos de resistência global de combustão e diâmetro para gama selecionada e reta de ajuste obtida para os ensaios de tojo.	70
6.11	Transferências de energia à superfície de uma partícula de carbono a queimar em combustão incompleta à superfície.	72
6.12	Equação de Arrhenius para o carvão de kiwi.	74
6.13	Equação de Arrhenius para o carvão de videira.	75
A.1	Cálculo das propriedades do ar às temperaturas do leito.	99
B.1	Curva de calibração da placa orifício. O caudal volúmico está em função da raiz quadrada da queda de pressão na placa orifício.	103
B.2	Reservatório.	104
B.3	Esquema da instalação preparada para a calibração da placa orifício pelo método do deslocamento positivo.	106
B.4	Curva de calibração da placa orifício. O caudal mássico está em função da raiz quadrada da queda de pressão na placa orifício.	108
B.5	Curva de calibração da placa orifício representada com os pontos calibrados para a verificação	109
C.1	Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de kiwi.	111
C.2	Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de videira.	112
C.3	Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de tojo.	113

D.1	Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de kiwi.	115
D.2	Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de videira.	116
D.3	Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de tojo.	117
D.4	Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de tojo, com as correções do caudal aplicadas.	118

Lista de Tabelas

2.1	Composição química típica da biomassa	8
2.2	Comparação entre os diferentes sistemas de combustão de biomassa.	18
5.1	Resultados da análise de carvão de kiwi.	49
5.2	Resultados da análise de carvão de videira.	49
5.3	Resultados da análise de carvão de tojo.	49
5.4	Massas volúmicas das espécies.	50
5.5	Comprimentos das categorias das partículas do carvão de kiwi e de videira. . . .	50
5.6	Comprimentos das categorias das partículas do carvão de tojo.	50
6.1	Valores de velocidade mínima de fluidização.	56
6.2	Velocidades mínimas de fluidização, utilizando $\epsilon_{mf} = 0.47$ e $\phi_s = 0.77$	56
6.3	Velocidades e quedas de pressão utilizadas no ensaios.	57
6.4	Parâmetros registados nos ensaios.	58
6.5	Fatores de forma utilizados para cada classe.	65
6.6	Dados cinéticos e difusivos do carvão de kiwi.	71
6.7	Dados cinéticos e difusivos do carvão de videira.	71
6.8	Dados cinéticos e difusivos do carvão de tojo.	71
6.9	Temperaturas médias das partículas e constantes da taxa de reação.	74
6.10	Valores da energia de ativação e fator pré-exponencial.	74
B.1	Parâmetros registados para a calibração da placa orifício em Moreira (2019). . . .	107
B.2	Valores de pressão e temperatura necessários para o cálculo da calibração da placa orifício.	107
B.3	Pontos calibrados para efeitos de verificação da calibração da placa orifício. . . .	108

Nomenclatura

Abreviaturas

BP *British Petroleum*

DGEG Direção Geral de Energia e Geologia

DTG Curvas de taxa de perda de peso

FER Fontes de energia renováveis

IEA Agência Internacional de Energia

INEGI Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial

PTN Condições de pressão e temperaturas normais

TG Curvas de perda de peso

Símbolos Gregos

$\Delta h'$ Entalpia de combustão da reação de oxidação do carbono [kJ kg⁻¹]

Δp_l Queda de pressão no leito [Pa]

Δp_{PO} Queda de pressão na placa orifício [Pa, cmH₂O]

μ Viscosidade do ar à temperatura do leito [Pa s]

ϕ_s Esfericidade das partículas do leito

ρ Massa volúmica do gás [kg s⁻¹]

ρ_c Massa de carbono por unidade de volume de uma partículas de carvão [kg m⁻³]

ρ_l Massa volúmica do gás nas condições do leito [kg m⁻³]

ρ_{H_2O} Massa volúmica da água [kg s⁻¹]

$\rho_{carvão}$ Massa volúmica aparente do carvão [kg m⁻³]

ρ_{areia} Massa volúmica da areia [kg m⁻³]

ρ_{ar} Massa volúmica do ar nas condições do leito [kg m⁻³]

ρ_b Massa volúmica da fase densa em condições mínimas de fluidização [kg m⁻³]

σ Constante de *Stefan-Boltzman* [W² m⁻¹ K⁻⁴]

ε_p	Emissividade de uma partícula de carbono
ε_{mf}	Porosidade nas condições de fluidização incipiente

Símbolos Romanos

\bar{R}	Constante universal dos gases perfeitos	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}, \text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
β	Grupo adimensional $\beta = 1 - U_{mf}/U$	
\dot{m}_{CO_2}	Caudal mássico de dióxido de carbono	$[\text{kg s}^{-1}]$
\dot{m}_{C}	Caudal mássico de carbono	$[\text{kg s}^{-1}]$
\dot{m}_{O_2}	Caudal mássico de oxigénio	$[\text{kg s}^{-1}]$
\dot{m}_{ar}	Caudal mássico de ar	$[\text{kg s}^{-1}]$
\dot{V}_{ar}	Caudal volúmico de ar	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$
Sh	Número de Sherwood	
g	Aceleração gravítica	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
\tilde{n}	Concentração molar padrão de um gás perfeito	$[\text{mol m}^{-3}, \text{kmol m}^{-3}]$
A	Fator pré-exponencial	$[\text{m s}^{-1}]$
a	Coeficiente de interseção da reta	
A_0	Razão entre a área do distribuidor e o número de furos	$[\text{m}]$
A_l	Área da secção do leito	$[\text{m}]$
A_p	Área superficial da partícula	$[\text{m}]$
A_s	Área superficial da esfera com o mesmo volume da patícula	$[\text{m}]$
b	Coeficiente de declive da reta	
C_{O_2}	Concentração molar de oxigénio	$[\text{mol m}^{-3}, \text{kmol m}^{-3}]$
C_p	Concentração molar de oxigénio na fase densa	$[\text{mol m}^{-3}, \text{kmol m}^{-3}]$
c_{pg}	Calor específico a pressão constante do gás envolvente	$[\text{J kg}^{-1}, \text{kJ kg}^{-1}]$
D	Diâmetro de uma partícula de carvão	$[\text{m}, \text{mm}]$
d	Diâmetro instantâneo de uma partícula esférica com o mesmo volume de uma partícula da amostra	$[\text{m}, \text{mm}]$
D_G	Difusividade do oxigénio no ar	$[\text{m s}^{-1}]$
d_i	Diâmetro inicial de uma partícula esférica com o mesmo volume de uma partícula da amostra	$[\text{m}, \text{mm}]$
d_p	Diâmetro das partículas do leito	$[\text{m}, \text{mm}]$

d_{eb}	Diâmetro equivalente das bolhas	[m]
d_{eq}	Diâmetro equivalente	[m, mm]
d_{reator}	Diâmetro do reator	[m, mm]
E_a	Energia de ativação	[J mol ⁻¹ , kJ kmol ⁻¹]
f_c	Fração mássica de carbono numa carga	
f_v	Fração mássica de voláteis	
f_{cf}	Fração mássica de carbono fixo	
f_{cv}	Fração mássica de carbono presente nos voláteis	
h	Altura do leito acima do distribuidor	[m]
h_{CO_2}	Entalpia associada à corrente de dióxido de carbono	[J kg ⁻¹ , kJ kg ⁻¹]
h_C	Entalpia associada à corrente de carbono	[J kg ⁻¹ , kJ kg ⁻¹]
h_{O_2}	Entalpia associada à corrente de oxigénio	[J kg ⁻¹ , kJ kg ⁻¹]
h_{lv}	Entalpia latente de vaporização	[J kg ⁻¹ , MJ kg ⁻¹]
H_{mf}	Altura do leito em condições de fluidização incipiente	[m, mm]
K	Constante global da reação	[m s ⁻¹]
k'	Taxa de reação adimensionalizada	
k_c	Constante da taxa de reação	[m s ⁻¹]
k_{tg}	Condutibilidade térmica do gás envolvente	[W K ⁻¹ , kW K ⁻¹]
L	Comprimento de uma partícula de carvão	[m, mm]
m	Massa de uma carga de partículas	[kg, g]
$M_{C_3H_8}$	Massa molar de propano	[kg kmol ⁻¹]
M_C	Massa molar de carbono	[kg kmol ⁻¹]
m_c	Massa de carbono numa carga de partículas	[kg, g]
m_{areia}	Massa de areia do leito	[kg]
m_{cf}	Massa de carbono consumida até ao instante t_f	[kg, g]
m_{frac}	Taxa de recuperação de carbono	
N_c	Número de partículas de uma carga	
P	Pressão no leito	[Pa, cmH ₂ O]
PCI	Poder calorífico inferior	[J kg ⁻¹ , MJ kg ⁻¹]
PCS	Poder calorífico superior	[J kg ⁻¹ , MJ kg ⁻¹]

R_{O_2}	Taxa de consumo de O_2	$[kmol\,s^{-1}\,m^{-3}]$
R_{ar}	Constante particular de gás perfeito do ar	$[J\,kg^{-1}\,K^{-1}]$
T	Temperatura do leito	$[K, ^\circ C]$
t_f	Instante da queima	$[s]$
T_p	Temperatura das partículas	$[K, ^\circ C]$
U	Velocidade de fluidização	$[ms^{-1},\,mm\,s^{-1}]$
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização obtida experimentalmente	$[m,mm\,s^{-1}]$
u_{mf}	Velocidade mínima de fluidização teórica	$[m, mm\,s^{-1}]$
V_p	Volume de uma partícula	$[m^3]$
W	Peso do leito	$[N]$
X	Número de vezes que o gás de uma bolha é trocado	
x_{CO_2}	Fração molar de dióxido de carbono	
x_{O_2}	Fração molar de oxigénio	

Sobrescritos

0 Valor inicial

 i Valor atual**Subscritos** e À entrada do leito l A condições do leito max Limite superior min Limite inferior N Para uma carga de N_c partículas s À saída do leito

PTN A condições PTN

Capítulo 1

Introdução

No presente capítulo é feito um breve enquadramento do tema da utilização da energia no Mundo e é também focado o caso de Portugal. Em seguida descreve-se a motivação do projeto, os seus objetivos e a estrutura da dissertação.

1.1 Enquadramento energético

Desde sempre houve uma associação entre a energia consumida e desenvolvimento da humanidade. Desde a primeira revolução industrial, os combustíveis fósseis foram a maior fonte de energia utilizada, devido ao seu alto teor energético, preço reduzido e facilidade de transporte (Kaltschmitt et al., 2007). No entanto, a utilização destes recursos acarreta efeitos negativos para o planeta, como poluição local com reflexos globais e consequentes alterações climáticas indesejadas. Acrescido a isto, sabe-se que estes recursos são limitados e os seus preços vão subir graças ao esgotamento das reservas de fácil prospeção e exploração. Por outro lado, os países em desenvolvimento ambicionam melhores padrões de vida e, com o crescimento populacional verificado nestes, a procura de energia aumentará ainda mais (Pinho, 2018).

Na sequência da crise petrolífera de 1973, e com a percepção de que seria necessário uma resposta coletiva a perturbações no fornecimento de petróleo mundial, foi criada a Agência Internacional de Energia (IEA), com a função de ajudar os países a coordenar o aprovisionamento de petróleo, promover diversidade, eficiência, flexibilidade e segurança para todos os combustíveis e fontes de energia. Foi também decidido apoiar o desenvolvimento económico e a integração de políticas ambientais. Por último, a IEA visa trabalhar com países parceiros, especialmente em grandes economias emergentes, a encontrar soluções para as preocupações ambientais e energéticas (IEA, 2019a).

Em resposta a estes desenvolvimentos, os governos têm apostado cada vez mais em alternativas renováveis de baixo impacto ambiental. No entanto, como se pode observar pela figura 1.1 os combustíveis fósseis continuam a ser os mais utilizados. Porém, como apontamento geral nota-se o crescimento do consumo de gás natural e de fontes de energia renováveis, e a diminuição da parcela correspondente ao petróleo e carvão.

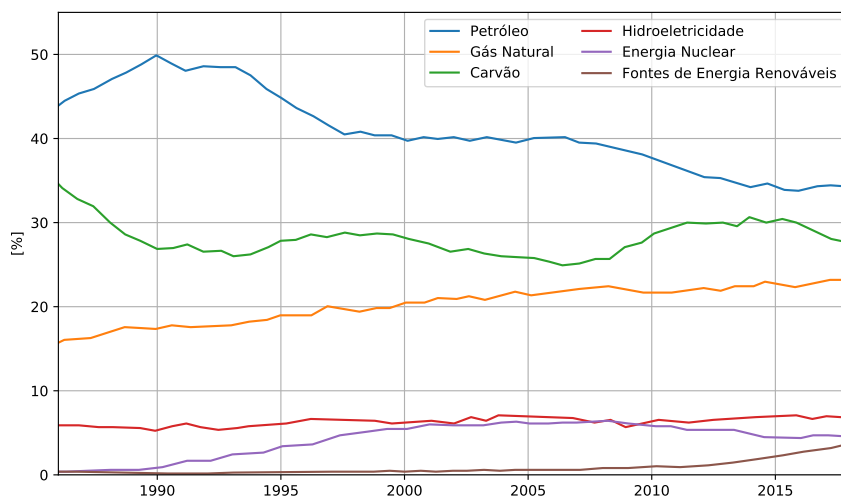


Figura 1.1: Consumo de energia primária por fonte de energia em percentagem (BP, 2019).

Previsões associadas às políticas energéticas em vigor indicam um crescimento da taxa de utilização de energias renováveis, com muito ênfase na bioenergia e hidroelétrica. Porém, em 2040 os combustíveis fósseis continuarão a ser as principais fontes utilizadas (IEA, 2019b).

Em Portugal, o cenário é semelhante ao verificado mundialmente. Na figura 1.2 vê-se que o petróleo continua a ser a fonte de energia mais utilizada. No entanto, tem vindo a perder peso relativo para o gás natural e energias produzidas através de fontes de energias renováveis (FER). O consumo primário de fontes de energias renováveis atingiu cerca de 25% em 2017. As metas impostas pela diretiva europeia 2009/28/CE fixam uma quota de 31% de integração de FER no consumo final bruto de energia, prevendo a incorporação de 59.6% de FER na produção de eletricidade e 10% de consumo elétrico no setor de transportes até 2020. Em 2017, o consumo de energia final das FER foi de 28.1%, ficando aquém do ano anterior onde se atingiu 28.4% (DGEG, 2019a).

Um dos problemas de muitas FER é a sua variabilidade de disponibilidade e dificuldade de armazenamento. Se, num momento, pode haver muita disponibilidade de recurso e satisfação da procura de energia, no momento a seguir pode haver uma grande necessidade energética e pouco recurso disponível. Sendo que as FER contribuem maioritariamente para a produção de energia elétrica, interessa saber qual o seu peso no panorama nacional e a contribuição de cada tipo de FER. Na figura 1.3 pode-se observar o peso relativo de cada FER na produção de eletricidade. Notam-se os grande contributos das energias da grande hídrica e eólica e a sua grande variabilidade.

Apesar da biomassa ter um peso inferior ao da grande hídrica e eólica, na figura 1.4 pode-se constatar a grande estabilidade deste recurso. Esta propriedade advém do facto desta fonte de energia poder ser armazenada e utilizada posteriormente quando se justifique, ao contrário da

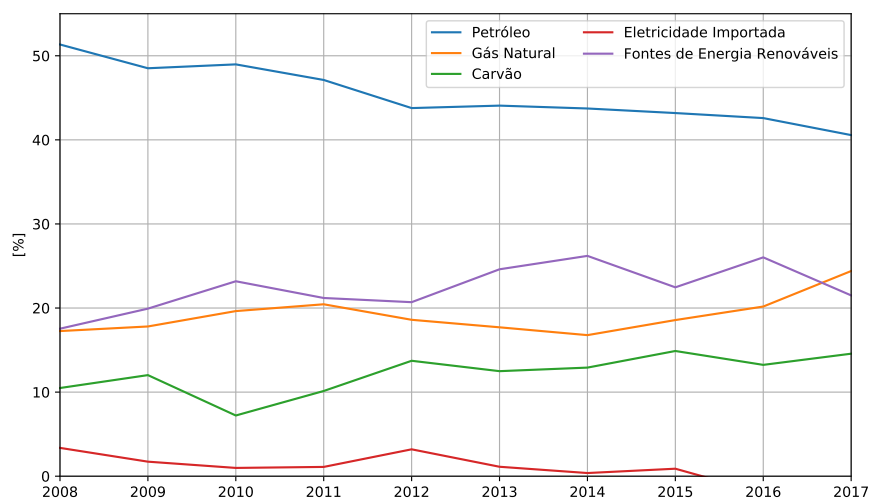


Figura 1.2: Consumo de energia primária por fonte de energia, em percentagem, em Portugal (DGEG, 2019a).

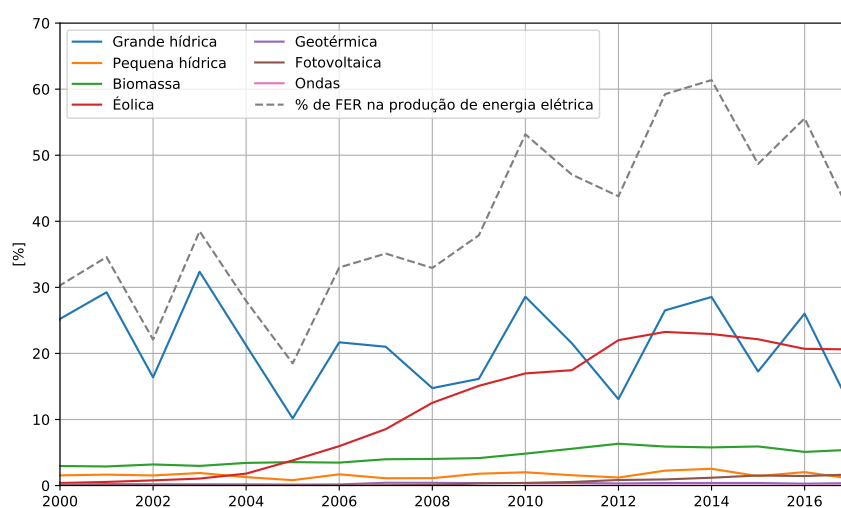


Figura 1.3: Evolução temporal da incorporação de FER na produção de eletricidade e peso relativo de cada FER no processo (DGEG, 2019b).

maior parte das FER. Assim, esta fonte de energia renovável adquire um papel estratégico a nível nacional. Pequenas centrais termoelétricas situadas perto do local de produção de biomassa são a melhor opção para o uso da biomassa, já que a produção massificada é insustentável (Patzek e Pimentel, 2005). É também necessário ter em conta que a gestão do recurso energético deve ser feita de forma a não empobrecer os solos com a normal extração de nutrientes associada a qualquer exploração agrícola ou florestal, mas também considerar o impacto significativo que a utilização de biomassa pode ter na redução do risco de incêndio rural, mimetizando o efeito benéfico sentido na floresta, pela utilização tradicional dos matos na agricultura e criação de gado até meados do século passado. Deste modo, verifica-se a necessidade da realização de muita investigação nesta área, visando otimizar a caracterização, a exploração e a utilização deste tipo de recurso com utilidade na produção de energia elétrica, mas também de calor. A viabilidade das pequenas centrais pode ter uma importância vital no aquecimento de edifícios públicos, como escolas, lares, piscinas, ou até mesmo das habitações de pequenas autarquias. A viabilidade económica de uma central energética deste tipo tem de ter em conta a utilização de subprodutos (resíduos) agrícolas e florestais de baixo custo, custo nulo ou mesmo negativo, pelo consequente efeito positivo na mitigação do risco de incêndio rural para o produtor agrícola ou florestal e sobretudo para a sociedade. Mas também deve considerar a valorização dos resíduos produzidos pela própria central. É neste balanceamento em toda a cadeia de valor que reside o sucesso de um projeto destes, com a incorporação, na operação de produção elétrica/calor, das vantagens económicas que advêm de um custo viável da matéria prima disponível e da valorização dos subprodutos da central. Assim, este trabalho irá incidir sobre o comportamento da queima de algumas biomassas em leito fluidizado com vista a dar um contributo para viabilizar eficientemente o uso energético da biomassa.

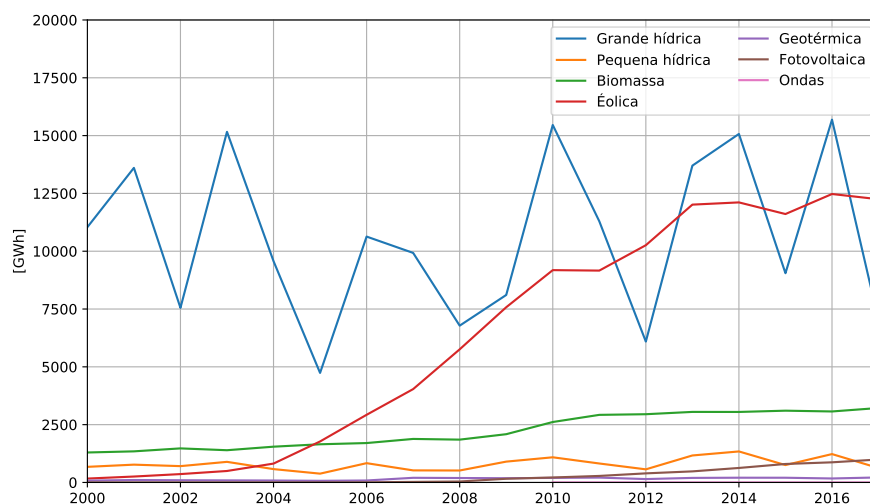


Figura 1.4: Produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis (DGEG, 2019b).

1.2 Motivação

Esta dissertação surge da necessidade de reavaliar e completar os resultados obtidos no trabalho de Moreira (2019), e ainda de se realizar uma caracterização inicial da queima do carvão de tojo (*Ulex europaeus*).

1.3 INEGI

Todos os ensaios realizados nesta dissertação foram realizados no laboratório de combustão do INEGI (Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial). O INEGI é um instituto de interface que faz a ponte entre a Universidade e a Indústria, vocacionado para a realização de atividade de investigação e de inovação de base tecnológica e transferência de tecnologia orientada para o tecido industrial (INEGI, 2011). O laboratório de combustão situa-se neste Instituto e tem como principal objetivo desenvolver tecnologias na área de Mecânica dos Fluidos, Termodinâmica e Combustão.

1.4 Estrutura da dissertação

Esta dissertação contém 7 Capítulos. O primeiro serve de contextualização energética no mundo e em Portugal, mas também de enquadramento do trabalho.

O segundo Capítulo tece algumas considerações sobre a biomassa, fazendo referência aos processos de densificação e tecnologias de queima.

O terceiro Capítulo foca-se temática da queima em leito fluidizado. É apresentado o modelo de queima utilizado e a teoria por detrás do mesmo.

O quarto Capítulo apresenta os esquemas de princípio da instalação, bem como uma lista dos componentes e a sua explicação individual.

O quinto Capítulo descreve os procedimentos experimentais seguidos.

O sexto Capítulo apresenta e discute os resultados obtidos experimentalmente.

O sétimo Capítulo apresenta sumariamente as conclusões e propõem-se trabalhos futuros.

Capítulo 2

Biomassa

2.1 Considerações gerais

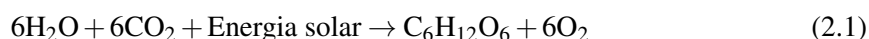
A biomassa é uma das primeiras fontes de energia a ser domesticada pelo Homem. O seu uso como fonte de calor e luminosidade propiciou um dos ingredientes necessários para o aparecimento de civilizações. Como tal, foi desde sempre, uma das principais fontes de energia das sociedades humanas (Wolf, 2013). Desde a primeira revolução industrial a biomassa foi perdendo utilidade, graças ao aparecimento dos combustíveis fósseis com elevado teor energético. Porém, devido à poluição e às alterações climáticas que resultam da utilização dos combustíveis fósseis, tem ganho terreno, uma vez que é uma fonte de energia praticamente neutra nas emissões de dióxido de carbono (Mandø, 2013).

Segundo a diretiva da União Europeia 2009/28/CE, a biomassa é: “a fracção biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”. Assim, esta inclui todos os materiais que derivam direta ou indiretamente de reações fotossintéticas contemporâneas (Van Loo e Koppejan, 2008). Deste modo, pode-se categorizar a biomassa de acordo com a sua proveniência:

- Floresta;
- Agricultura;
- Indústria;
- Resíduos urbanos.

Como todas as FER, pode-se considerar que a biomassa é uma forma indireta de energia solar. À medida que as plantas vão crescendo, armazenam a energia solar sob a forma de energia química através da fotossíntese. Este processo resulta da captação de CO_2 atmosférico e na sua transformação em carbo-hidratos (glicose), tendo origem em reações químicas entre a água, a luz

solar e o CO₂, segundo a equação (Saidur et al., 2011):



A energia acumulada deste modo confere à biomassa uma característica que falta às outras FER, a capacidade de ser utilizada quando o utilizador necessitar, sem depender de elementos altamente variáveis. Para tal, basta queimar o material. Na combustão as cadeias de moléculas criadas rompem-se num processo exotérmico que pode ser aproveitado para produção de calor ou eletricidade.

Outra importante característica da biomassa é a sua neutralidade em termos de emissão de CO₂. O CO₂ absorvido durante o crescimento da planta é libertado no momento da sua queima. Considerando que a renovação de biomassa é feita de um modo sustentável e que os ciclos são relativamente curtos, o balanço de CO₂ pode ser considerado nulo (Mandø, 2013).

2.2 Propriedades

As propriedades da biomassa variam grandemente, dependendo do tipo de biomassa utilizado e do pré-processamento do material (Van Loo e Koppejan, 2008). No presente trabalho foca-se apenas na biomassa de origem vegetal. A sua composição química depende de vários fatores, como a espécie da planta, a região e a sazonalidade da colheita. Mesmo quando a matéria-prima é da mesma espécie, a composição química pode variar consoante a parte da planta utilizada. O tronco, os ramos, as raízes e folhas têm composições químicas muito variadas. Enquanto cresce, elementos químicos como o potássio viajam para as zonas de crescimento ativo da planta, como os ramos, as folhas e superfície exteriores das plantas (Mandø, 2013). A composição química da biomassa inclui celulose, hemicelulose, água, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares, amido e hidrocarbonetos. Em termos de carbono, hidrogénio e oxigénio, a composição da biomassa não varia muito com as espécies. As frações mássicas típicas de carbono, hidrogénio e oxigénio são apresentadas na tabela 2.1 (Kahn et al., 2009).

Tabela 2.1: Composição química típica da biomassa

Componente	[%(m/m)]
Carbono	30 - 60
Oxigénio	30 - 45
Hidrogénio	5 - 6

Além destes elementos químicos, também se pode encontrar, azoto, enxofre, cloro, potássio e alguns metais pesados nas plantas. Alguns destes elementos podem causar problemas durante a combustão, por exemplo o cloro causa corrosão dos materiais a altas temperaturas e o potássio pode provocar a deposição de escória nas superfícies de transferência de calor (Kahn et al., 2009). Outro problema que estes elementos podem eventualmente promover são as emissões gasosas de poluentes como SO_x, NO_x e HCl.

Assim sendo, as principais propriedades da biomassa a considerar são o teor de humidade, o poder calorífico, o teor de carbono, o teor de matérias voláteis, o teor de cinzas, e a massa volúmica. Em seguida descrevem-se estas características mais importantes.

2.2.1 Poder calorífico

O poder calorífico é a quantidade de calor libertada por unidade mássica de combustível com o oxigénio durante o processo de combustão. São utilizadas duas distinções, o poder calorífico superior (*PCS*) e o inferior (*PCI*), consoante o estado da água nos produtos de combustão. No *PCS* a água está no estado líquido, no *PCI* a água está no estado de vapor. Então, a diferença entre os dois é dada pela entalpia latente de mudança de fase de líquido para vapor (Pinho, 2011):

$$PCS - PCI = h_{lv} \frac{m_{agua}}{m_{comb}} \quad (2.2)$$

Uma das desvantagens da biomassa é o seu baixo poder calorífico, quando comparado com carvão. O poder calorífico da biomassa varia entre 10 e 20 MJ kg⁻¹, o poder calorífico do carvão varia entre 25 e 30 MJ kg⁻¹. O poder calorífico da biomassa varia muito com o teor de humidade do combustível, como será verificado adiante. No entanto, esta desvantagem é compensada pelo facto de que a razão teórica mássica entre o ar e combustível é de 7 ao contrário de valores à volta de 15 a 16 para o caso da queima de hidrocarbonetos com o ar. Isto leva a que uma menor quantidade de inertes sejam metidos na zona de reação, devido essencialmente ao azoto do ar, conseguindo-se na mesma elevadas temperaturas de chama (Pinho, 2018).

2.2.2 Massa volúmica

A massa volúmica é a razão entre a massa e o volume de um corpo. Quanto mais densa for a biomassa, menor serão os custos de transporte e maior será o seu potencial energético.

2.2.3 Teor de humidade

O teor de humidade de um combustível é a quantidade relativa de água que pode ser encontrada num material, em base mássica. O teor de humidade de um combustível está diretamente relacionado com o seu teor energético. Quanto mais água o combustível tiver menor será o seu poder calorífico. Dependendo do tratamento dado à biomassa, esta pode conter mais ou menos humidade. Na figura 2.1 compara-se o teor energético do combustível com o teor de humidade do mesmo (Mandø, 2013).

2.2.4 Teor de carbono fixo e matérias voláteis

O teor de carbono fixo é a massa remanescente, posterior à volatilização. o teor de voláteis corresponde à massa que volatiliza com o aumento de temperatura.

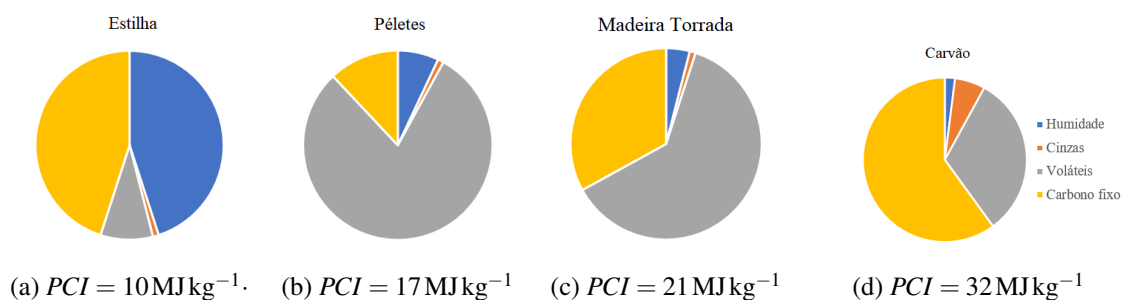


Figura 2.1: Comparação do teor de humidade do combustível com o PCI (Mandø, 2013).

2.2.5 Teor em cinzas

A cinza é o resíduo final da combustão completa. Esta é constituída por material inorgânico não combustível (Kahn et al., 2009). O conhecimento do teor e composição das cinzas é muito importante, pois estas podem condicionar negativamente a operação de queima. A deposição de partículas de cinzas nas superfícies de transferência de calor diminui as taxas de transferência de calor e alguns componentes podem corroer estas superfícies, danificando a caldeira (Mandø, 2013). Com um grande teor em cinzas é também necessário um sistema de remoção de poeira, contribuindo para o encarecimento do projeto da central térmica. Por outro lado, a valorização económica das cinzas, com a sua incorporação nos solos e consequente enriquecimento em nutrientes essenciais, pode constituir um fator de viabilidade financeira da central.

Os elementos químicos presentes nas cinzas de biomassa incluem Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, K, S, e P. Grandes teores de metais alcalinos (sódio e potássio) e silício contribuem para um baixo ponto de fusão das cinzas, produzindo escória. Este fluido tem elevada viscosidade, formando camadas pegajosas nas superfícies, ideais para a deposição de material. Os compostos de cloro fomentam a corrosão das superfícies metálicas da caldeira (Mandø, 2013).

2.3 Conversão de biomassa

A biomassa pode ser convertida em calor, eletricidade ou combustível. Dependendo do tipo de biomassa e do processo utilizado para a converter no produto final pretendido, podem-se categorizar os tratamentos dados em vários tipos de processos (Silva, 2018):

- Processos físicos;
- Processos termoquímicos;
- Processos bioquímicos;
- Processos físico-químicos.

Os processos físicos são os primeiros passos de transformação da biomassa vegetal. Estes incluem o corte, a secagem, a moagem e densificação do material. Estes representam apenas uma

mudança na estrutura física e não química do material, não sendo por isso considerados exatamente como conversão energética (Silva, 2018; Moreira, 2019).

Os processos de conversão termoquímicos têm por base uma transformação da composição química da biomassa por ação do calor. Os principais métodos são (Van Loo e Koppejan, 2008):

- Pirólise: Degradação térmica da matéria-prima na ausência de um agente oxidante;
- Gasificação: Degradação térmica da matéria-prima na presença de um agente parcialmente oxidante;
- Liquefação: Conversão termoquímica da matéria prima em fase líquida a baixas temperaturas (250 a 350 °C) e a pressões elevadas (100 a 200 bar), normalmente com elevada pressão parcial de hidrogénio e um catalizador;
- Combustão: Oxidação completa do combustível através de um agente oxidante (Van Loo e Koppejan, 2008).

Nos processos de conversão bioquímicos os componentes polissacarídios são decompostos por agentes biológicos, com o objetivo de obter combustíveis ricos em metano e outros hidrocarbonetos leves (Van Loo e Koppejan, 2008; Silva, 2018).

Os processos de conversão físico-química resultam de uma prensagem da biomassa vegetal, ao que se segue a recolha do óleo e posterior transformação química em bio-diesel, por meio de um agente catalisador (Van Loo e Koppejan, 2008).

Neste trabalho existe contacto direto com dois tipos de conversão: os processos físicos e os processos termoquímicos. São utilizados péletes, resultado de um processo de densificação da biomassa, que são carbonizados, por recurso à pirólise e posteriormente queimados num leito fluidizado borbulhante.

2.4 Processo de densificação da biomassa

A densificação da biomassa é uma ótima forma de aumentar o poder calorífico do material atuando na sua massa volúmica. Além disso, permite a obtenção de um combustível homogêneo, propício para reduzir custos de transporte e armazenamento. Sendo também vantajoso para sistemas de alimentação automática (Van Loo e Koppejan, 2008).

Existem dois grandes métodos de densificação de biomassa, a briquetagem e a peletização. Ambos têm como matéria-prima biomassa de origem vegetal. O modo de produção é também similar, parte-se de partículas pequenas de madeira, anteriormente trituradas e comprimem-se de tal modo que tomem a forma de cilindros. A grande diferença está no tamanho, forma de processamento e uso. Enquanto os briquetes têm dimensões típicas na ordem dos 30 a 100 mm de diâmetro, são processados com recurso a prensas do tipo parafuso e tipo pistão (figura 2.2) e servem como substituto para troncos de madeira em caldeiras domésticas. Os péletes têm dimensões típicas da ordem dos 6 a 10 mm e podem ser utilizados em caldeiras com sistema de alimentação automático. Geralmente, o processo de fabrico dos péletes consiste em cinco passos:

1. **Secagem:** O teor de humidade do material deve estar entre 8 e 12%. A estabilidade das prensas é influenciada pelo atrito entre o material e as superfícies da prensa, como tal o teor de humidade é extremamente importante. Material muito seco pode carbonizar no processo de prensagem e material muito húmido pode provocar entupimentos e tornará o produto demasiado volumoso e com fraca resistência mecânica. Esta fase do processo é uma das mais consumidoras de energia.
2. **Destroçamento:** O tamanho do material tem de ser reduzido e homogeneizado. Nesta fase corta-se, tritura-se e mói-se o material recorrendo normalmente a moinhos de martelo.
3. **Acondicionamento:** Neste passo as partículas são sujeitas a uma cobertura de vapor ou de outros aditivos de modo a melhorar a adesão.
4. **Pelletização:** Podem ser usadas matrizes planas ou em anel. Nestas, a biomassa é descarregada nos tambores e é extrudida nos orifícios pelos elementos rolantes, como pode ser observado na figura 2.3. Este processo permite uma elevada cadência mas é consumidor de muita energia.
5. **Arrefecimento:** É necessário reduzir a temperatura das partículas, uma vez que no processo de prensagem, estas aquecem muito.

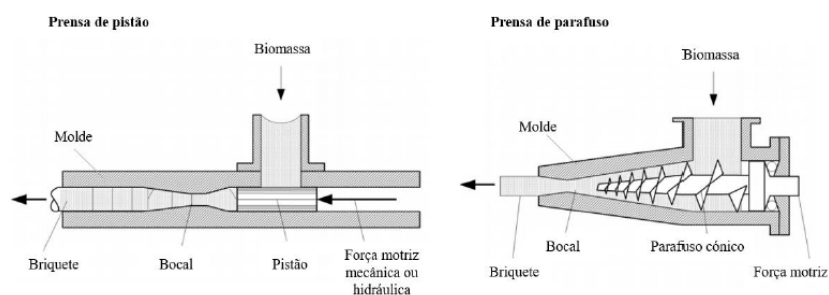


Figura 2.2: Processos de briquetagem (Silva, 2018).

Na figura 2.4 apresenta-se o esquema típico de uma fábrica de péletes, onde se podem verificar todas as fases do processo excluindo a secagem. A matéria prima entra pela esquerda da figura e é triturada no moinho de martelo até ao tamanho de grãos de arroz. É acondicionada com água na misturadora e é conduzida através de tubos até às prensas. Nestas são prensadas e cortadas por uma faca programada para realizar o corte em intervalos de tempo que permitam um comprimento homogéneo. Em seguida são enviadas para o arrefecedor a ar durante 15 minutos. Algum do material acaba por ser demasiado fino para ser apelidado de pélete, por isso é peneirado de novo para o circuito. As péletes são armazenadas num silo e posteriormente embaladas (Van Loo e Koppejan, 2008; How it's Made, 2015).

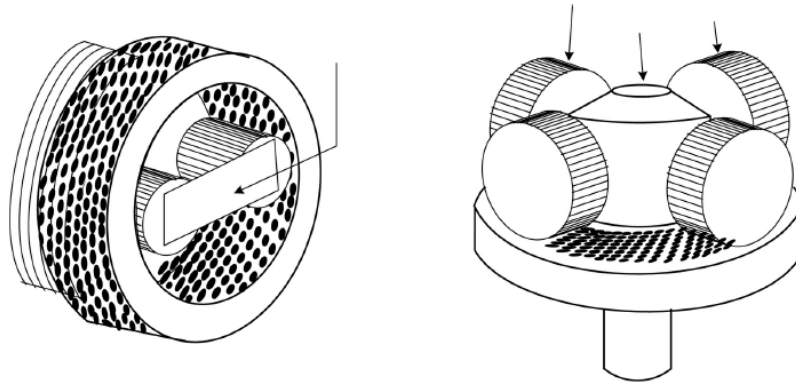


Figura 2.3: Processo de peletização. À esquerda um exemplo de matriz de anel e à direita um exemplo de matriz plana (Van Loo e Koppejan, 2008).

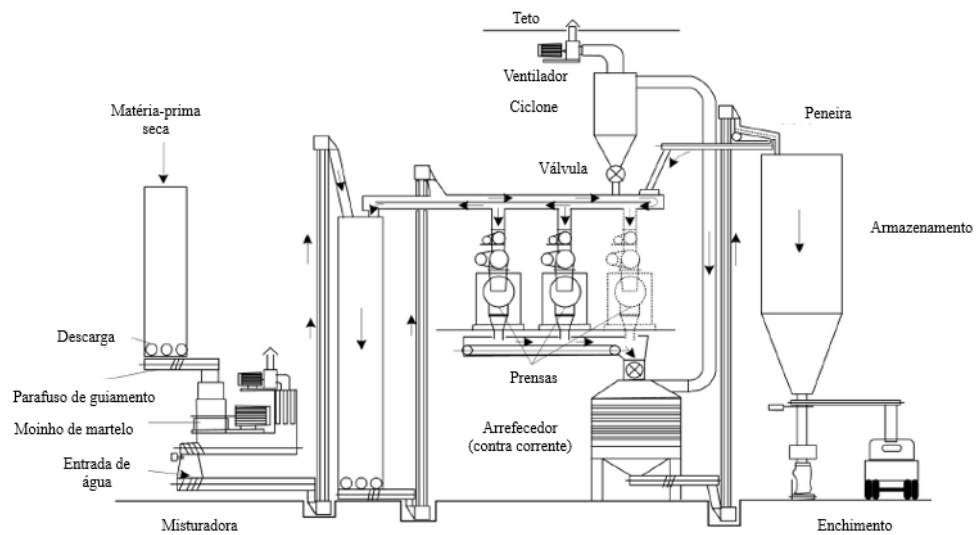


Figura 2.4: Fábrica de péletes (Van Loo e Koppejan, 2008).

2.5 Tecnologias de combustão de biomassa

Existem várias tecnologias de combustão de biomassa. Estas dependem do tipo de combustível, da escala e da aplicação requerida. No entanto, todas são dotadas de quatro sistemas principais: o sistema de alimentação de combustível, o sistema de fornecimento de ar, a câmara de combustão e o sistema de descarga de cinzas. As tecnologias de combustão de biomassa podem ser classificadas em função da velocidade relativa entre o ar e o combustível (Van Loo e Koppejan, 2008; Caillat e Vakkilainen, 2013):

- Combustão em leitos fixos;
- Combustão em leitos fluidizados;
- Sistemas de pulverização de combustível.

Os sistemas de combustão em leito fixo incluem fornos de grelha (fixa, de avanço ou vibratória) e queimadores de empilhadora. Nestes, uma corrente de ar primário passa pelo leito, provocando a secagem, a gasificação e posterior queima do resíduo sólido carbonoso. Uma corrente de ar secundário queima os voláteis libertados na fase anterior, numa zona separada do leito. Estes sistemas têm a característica de poderem queimar quase todos os combustíveis sólidos e pela sua simplicidade não requererem um grande investimento inicial. No entanto, são os que apresentam menor rendimento (Van Loo e Koppejan, 2008; Caillat e Vakkilainen, 2013; Mandø, 2013).

Os sistemas de pulverização são largamente utilizados em centrais térmicas a carvão. Nestes sistemas as partículas são injetadas pneumáticamente, através de um bocal, juntamente com o ar primário no forno. Estas têm necessariamente que ser pequenas (diâmetro médio inferior a 2 mm) e o seu teor de humidade deve ser mantido constante não excedendo 20%. Para se obter um rendimento elevado, são aplicados padrões de escoamento rotacionais, injetando o ar tangencialmente à câmara de combustão cilíndrica. A elevada intensidade de turbulência melhora a velocidade e eficiência da combustão. Consequentemente, e porque as partículas são pequenas, a combustão do resíduo sólido carbonoso e a gasificação do combustível ocorrem ao mesmo tempo, conseguindo-se facilmente rápidas variações de carga com boa eficiência. Estes sistemas são os que apresentam melhor rendimento, no entanto necessitam de combustível de alta qualidade, como péletes trituradas. Outra desvantagem é o desgaste dos tijolos refractários provocado por erosão e elevadas tensões térmicas (Van Loo e Koppejan, 2008; Caillat e Vakkilainen, 2013; Mandø, 2013).

Os sistemas de combustão em leito fluidizado começaram a ser utilizados para processar biomassa na década de 1960. Neste tipo de sistemas o material é queimado num leito de inertes quente, que é mantido em suspensão por uma corrente de gás ascendente. A transferência de calor e massa é melhorada no leito. As boas condições de mistura entre o combustível e as partículas do leito propiciam a combustão completa com pouco excesso de ar e incrementam a transferência de calor para as superfícies a aquecer. O leito é constituído normalmente por partículas de sílica, areia e dolomita. O rácio entre material do leito e a mistura de combustível costuma estar entre os 90 e 98%. A combustão tem de ser mantida a baixa temperatura (650 a 900 °C) sob ameaça de

sinterização do material do leito (Van Loo e Koppejan, 2008; Caillat e Vakkilainen, 2013; Mandø, 2013).

Estes sistemas apresentam algumas desvantagens:

- Todos os outros sistemas permitem a combustão a temperaturas mais elevadas, pelo que este sistema apresenta o menor potencial exergético;
- Apesar de ser prático queimar vários tipos de misturas de combustíveis, é limitado quanto ao tamanho e impurezas das mesmas. Biomassas com elevado teor em metais alcalinos, como plantas herbáceas, exigem temperaturas de combustão reduzidas;
- Necessita de um longo período de aquecimento (8 a 15 horas) com um sistema de aquecimento secundário;
- Grandes quantidades de poeira nos gases de combustão requerem sistemas de precipitação de cinza eficazes e sistemas de limpeza da fornalha necessários;
- Custos de operação são mais elevados por causa do elevado consumo elétrico (ventiladores com pressão elevada), da reposição de material do leito, que é arrastado com as cinzas e dos custos de manutenção devido à erosão provocada pelas partículas;
- Investimento inicial muito elevado, sendo apenas proveitoso para sistemas a partir de 20 MW.

As grandes vantagens da combustão em leito fluidizado são:

- Toda a energia disponível no combustível pode ser utilizada para manter a temperatura de combustão, sem perdas de radiação para as paredes;
- a camada de areia fluidizada no fundo da fornalha ajuda a manter condições de operação estáveis;
- A mistura de areia quente e cinzas seca e volatiliza o combustível eficazmente. Os voláteis são posteriormente comburidos acima do leito com a passagem do ar secundário;
- A distribuição de ar permite que os perfis de temperatura no leito sejam controlados, o que contribui para a redução de emissões de NO_x . Adicionar calcário ao material do leito permite reduzir as emissões de SO_x ;
- O baixo nível de excesso de ar melhora a eficiência da combustão e reduz o volume dos gases de combustão;
- O resíduo sólido carbonoso e partículas de combustível maiores são comburidos dentro do leito;
- A grande inércia térmica torna este sistema ideal para combustíveis com potência calorífica e teor de humidade variáveis;

- Permite a combustão de biomassa com muita humidade ($> 58\%$).

Os sistemas de combustão de leito fluidizado dividem-se em dois grandes grupos, de acordo com a velocidade de fluidização utilizada. Leitos borbulhantes têm baixa velocidade de fluidização. Nestes existe uma clara distinção entre o leito e o gás, havendo uma superfície borbulhante a separar as duas fases. Os leitos circulantes têm altas velocidades de fluidização e não existe uma distinção entre fase gasosa e sólida. Nestes as partículas são arrastadas com o gás sendo posteriormente separadas num ciclone e introduzidas novamente no leito.

A combustão em leitos borbulhantes começa a ser interessante para instalações de capacidade superior a 20MW. As velocidades típicas de fluidização são de 1 a 2ms^{-1} e o ar é fornecido através de um distribuidor com furos localizado em baixo do leito. O material do leito costuma ser areia de sílica com diâmetros entre 0.5 e 1 mm. A temperatura do leito é mantida entre 650 e 900°C através de combustão sub-estequiométrica com quantidades de ar 0.35 a 0.5 da quantidade teórica. Em termos de consumo de energia, o leito de inertes funciona como uma perda de carga, tornando o consumo elétrico mais elevado, mesmo apesar do caudal de gás ser baixo. O desgaste na zona do leito é também elevado. No entanto, a reposição de material é menor que num leito circulante. A grande vantagem deste tipo de sistemas é a flexibilidade permitida em termos de tamanho ($< 80\text{mm}$ de diâmetro) e humidade das partículas (Van Loo e Koppejan, 2008; Widell, 2013).

A combustão em leitos circulantes só começa a ser de interesse para instalações de capacidade superior a 30MW. As velocidades típicas de fluidização são de 5 a 10ms^{-1} , enquanto que as partículas de areia são mais pequenas, na ordem dos 0.2 a 0.4 mm de diâmetro. Neste método, as partículas de areia são transportadas pelo gás, sendo separadas num ciclone ou num separador inercial e enviadas de novo para a câmara de combustão. A recirculação de material garante um período maior de queima do combustível, aumentando a eficiência da combustão. A temperatura do leito é normalmente superior à encontrada em leito borbulhante (750 a 900°C) sendo controlada por permutadores de calor externos, que arrefecem a areia reintroduzida na câmara de combustão. A grande turbulência do escoamento melhora a transferência de calor e leva a uma distribuição de temperatura muito homogênea no leito. Esta homogeneidade de temperatura é vantajosa para uma combustão estável. No entanto, esta tecnologia tem algumas desvantagens, como o seu tamanho superior, e consequente custo, a necessidade de sistemas muito efetivos de remoção de poeiras, o maior custo de manutenção devido ao maior desgaste, o tamanho das partículas de combustível ($< 40\text{mm}$) requer frequentemente pré-tratamento e a possibilidade de formação de N_2O , um gás com elevado potencial de efeito estufa, promovido pela temperatura baixa de combustão (Van Loo e Koppejan, 2008; Widell, 2013).

Na figura 2.5 apresentam-se esquematicamente os principais sistemas de combustão já referidos.

A escolha do melhor método para queima de biomassa não é consensual, havendo avaliações contraditórias em comparações de tecnologias, como os trabalhos DeFusco et al. (2007) e Bowman et al. (2009). Na tabela 2.2 faz-se uma comparação sumária baseada nos trabalhos de Broek et al. (1996), Van Loo e Koppejan (2008), Bowman et al. (2009) e Widell (2013).

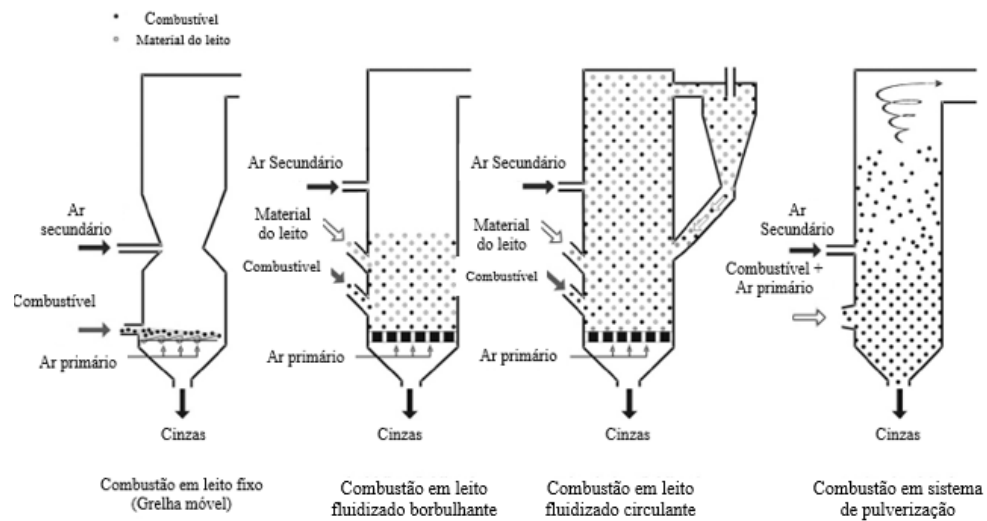


Figura 2.5: Principais sistemas de combustão (Van Loo e Koppejan, 2008).

Tabela 2.2: Comparação entre os diferentes sistemas de combustão de biomassa.

Critério	Queima em leito fixo	Queima em grelha	Queima em suspensão	Leito fluidizado borbulhante	Leito fluidizado circulante
Combustíveis					
Tamanho máximo	50-100 mm	300 mm	10-20 mm	80-100 mm	40 mm
Teor de humidade máximo	55%	55%	55%	60%	55%
Combustíveis lenhosos	bom	bom	bom	bom	bom
Combustíveis agrícolas		bom		mau	mau
(elevado teor de alcalinos)					
Misturas de combustíveis		não costuma ser possível			
Operação					
Controlo e estabilidade da combustão	bom	fraco	muito bom	muito bom	muito bom
Resposta a mudança de carga	fraca	boa	muito boa		
Período de aquecimento	3-4h	longo		8-15h	
Rendimento					
eficiência de queima do carbono		boa	muito boa	boa	muito boa
Excesso de ar exigido	1.1-1.25	1.3-1.5	1.3-1.5	1.15-1.3	1.1-1.2
Consumo de energia auxiliar			mau	mau	muito mau
Emissões					
Emissões não controladas de CO	médio	médio-alto		baixo	baixo
Emissões não controladas de NO _x	baixo-médio	alto	bom	baixo-médio	baixo
Emissões de SO _x				bom	bom
Absorção de gases ácidos				bom	muito bom
Custos					
Custo inicial	baixo-médio	baixo-médio		médio-alto	alto
Custos de operação e manutenção	baixo	médio		médio-alto	médio-alto

Células brancas identificam falta de informação acerca do critério.

Capítulo 3

Combustão em leito fluidizado

3.1 Considerações iniciais

A combustão é um fenômeno complexo que envolve várias áreas da ciência como: Termodinâmica, Química, Mecânica dos Fluidos e Transferência de Calor. Esta é a forma de transformar o potencial energético da biomassa, armazenado sob forma de energia química, em energia térmica útil, através de uma reação de oxidação (Pinho, 2011). Neste capítulo expõe-se um pouco da teoria por detrás da combustão em leito fluidizado e necessária para o bom entendimento do trabalho.

O processo de combustão de biomassa dá-se segundo uma sequência de etapas bem definidas. Ao introduzir partículas de biomassa num queimador elas irão aquecer e perder a humidade, e em seguida os voláteis. Finalmente ocorre a queima do resíduo carbonoso, o coque ou carvão. O presente estudo incide sobre esta fase final da queima de biomassa, pois é utilizado um modelo de combustão simples, que toma em consideração apenas a queima do carvão. O carvão estudado sofreu já um processo de pirólise, onde a maior parte das matérias voláteis foram rejeitadas, sendo assim possível simular a fase final da queima.

Um leito de inertes fluidiza quando a velocidade do gás que passa por ele é tal que a força de arrasto iguala o peso das partículas. Num leito fluidizado borbulhante a velocidade é ligeiramente superior a esta, passando o gás em excesso a esta condição sob a forma de bolhas. Na figura 3.1 apresentam-se os regimes de fluidização que podem ser verificados com o aumento da velocidade do gás. Inicialmente o gás passa pelos espaços vazios entre as partículas que estão compactadas umas sobre as outras. Chama-se a esta fase, leito fixo. Ao aumentar a velocidade o leito expande e as partículas começam a ser suportadas pela força de arrasto. Em seguida atinge-se a fase de leito borbulhante. O regime turbulento é atingido com um incremento adicional na velocidade. No momento em que a força de arrasto das partículas supera largamente o peso das mesmas, estas são transportadas pneumáticamente.

Neste estudo a queima dá-se em regime borbulhante, onde se pode considerar existir uma fase densa (emulsão de sólidos e gás) e uma fase gasosa (bolhas). Uma vez introduzidas as partículas de combustível no leito, estas espalham-se rapidamente pela zona de fase densa, onde são comburidas.

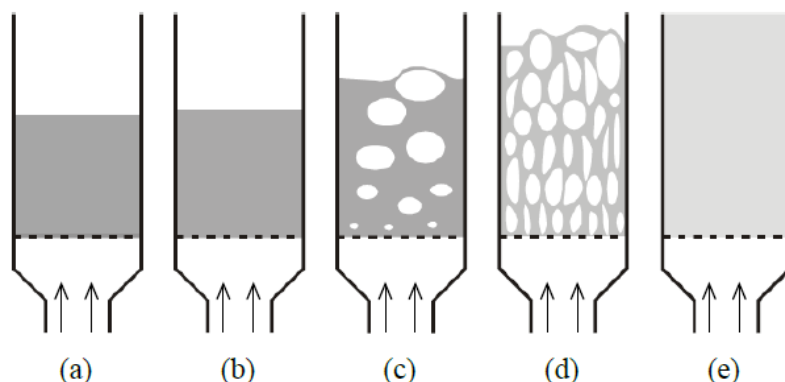


Figura 3.1: Regimes de fluidização: (a) - Leito fixo; (b) - Fluidização incipiente; (c) - Fluidização borbulhante; (d) - Fluidização turbulenta; (e) - Transporte pneumático (Pereira, 2012).

Há dois modos de realizar a queima de carvão em leito fluidizado em laboratório: queima em contínuo e queima de cargas individuais. Em instalações industriais emprega-se normalmente o fornecimento de carvão em regime permanente. Neste estudo, porém, interessa apenas a determinação de parâmetros controladores da queima de cargas individuais. Para tal, o corrente é a utilização de um leito de dimensões reduzidas fluidizado a ar, em que se utilizam resistências para mantê-lo à temperatura desejada (Pinho, 1984).

Existem quatro métodos para o estudo da evolução da queima em leito fluidizado (Pinho, 1984):

1. Medida da composição dos gases de combustão, essencialmente o registo da concentração de CO_2 ;
2. Medida da variação do peso da partícula;
3. Medida da taxa de reação;
4. Determinação do tempo de queima.

Neste estudo é seguido o primeiro método. Este permite retirar informações sobre os valores instantâneos de CO_2 e O_2 , taxa instantânea de reação de uma partícula e tempos de queima de várias frações da carga inicial (Pinho, 1984).

3.2 Mecanismo de queima

A combustão de uma partícula em leito fluidizado é resultado de uma cadeia de processos:

1. A difusão do oxigénio das bolhas para a fase densa;
2. A difusão do oxigénio na fase densa até à superfície da partícula;
3. A eventual difusão do oxigénio através da estrutura porosa da partícula;

4. A reação de oxidação heterogênea do carbono à superfície da partícula;

Considera-se que a difusão é o processo de transferência de massa na fase densa, pois o movimento relativo entre as partículas de combustível e as constituintes do leito é pouco significativo, pelo que a velocidade relativa entre a partícula e o escoamento é baixa. Neste pressuposto, pode-se considerar que o transporte de massa do oxigénio por convecção na fase densa é nulo, por isso a transferência de massa vai dar-se somente por difusão (Avedesian e Davidson, 1973).

De acordo com a evidência experimental (Pinho, 1984; Guedes de Carvalho et al., 1991), a reação entre o C e o O₂ superfície de uma partícula de carbono (na verdade de coque), tem como primeiro produto o CO, segundo a reação



Este pode ser queimado logo após a sua formação, ainda na superfície da partícula, formando CO₂, ou difundido para a fase gasosa e a reação será dada aí, longe da partícula. Verificou-se experimentalmente que o primeiro fenómeno ocorre para partículas inferiores a 1 mm e o segundo para partículas com diâmetro superior.

No leito fluidizado, as partículas constituintes do leito, atuam como inibidores da reação do CO, fazendo com que este queime na fase gasosa da suspensão.

Então, o oxigénio difunde-se até à partícula de carvão, onde reage com o carbono e dá origem a monóxido de carbono. Este difunde-se até à fase gasosa e reage com o oxigénio da fase gasosa, dando origem a CO₂.

Concluindo, a combustão de uma partícula de carvão em leito fluidizado depende de dois fenómenos. A difusão do oxigénio do leito para a partícula de carvão e a taxa de reação da combustão. O fenómeno mais lento será aquele que controla a reação.

Considera-se que o leito apresenta duas fases distintas, a fase densa e a fase de bolhas. Na fase densa as condições são muito semelhantes ao regime de fluidização incipiente, já que o excesso de ar em relação a essa condição passa sob forma de bolhas pelo leito.

Existindo duas fases, a difusão de oxigénio das bolhas até à superfície da partícula de carvão é também composta por dois processos. A difusão do oxigénio da bolha para a fase densa e a difusão do oxigénio na fase densa até à superfície da partícula.

Existem, portanto, duas resistências à difusão do oxigénio. Além destas, existe ainda, a resistência associada à cinética da reação heterogênea que se dá à superfície da partícula de carvão e que estudos dizem que tem um peso significativo. Assumindo que a queima se dá na fase densa e que a composição do gás é a mesma em todos os pontos para qualquer instante, pode-se calcular a resistência global da combustão.

Considera-se uma carga de partículas de carbono de massa total m colocada no leito a uma temperatura T . Assumindo que o oxigénio reage na fase densa de acordo com uma taxa de reação de primeira ordem

$$R_{O_2} = kC_p \quad (3.2)$$

em que R_{O_2} é a taxa de consumo de kmol de O_2 por tempo e por volume da fase densa e C_p é a concentração molar de oxigénio na fase densa.

A massa de carbono m_c de uma carga de carvão de massa m é dada por

$$m_c = f_c m \quad (3.3)$$

onde f_c é a fração mássica de carbono numa carga, obtida através da análise imediata ao carvão.

Considerando uma carga com massa m e número de partículas N_c , o diâmetro inicial da partícula esférica de carvão com o mesmo volume da média do volume das partículas constituintes da amostra é dado por

$$d_i = \left(\frac{6m_c}{\rho_c \pi N_c} \right)^{1/3} \quad (3.4)$$

em que ρ_c é a massa de carbono existente por unidade de volume da partícula de carvão, dado por

$$\rho_c = \rho_{\text{carvão}} f_c \quad (3.5)$$

A taxa de consumo de O_2 é dada por Ross (1979)

$$R_{O_2} = 2\pi d^2 K C_p \quad (3.6)$$

em que d é o diâmetro instantâneo da partícula, K é a constante global da taxa de reação e πd^2 é a área superficial da partícula (esférica) num dado instante. Para uma carga de N_c partículas, a taxa instantânea de consumo de O_2 será

$$R_{O_2 N} = N_c R_{O_2} = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 K C_p \quad (3.7)$$

No volume da fase densa $H_{mf} A_l$, pode escrever-se que

$$\frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 K C_p = k C_p H_{mf} A_l \quad (3.8)$$

fazendo uma mudança de variável $k' = k H_{mf} / U$, onde U é a velocidade de aproximação, e substituindo na equação em cima

$$k' = \frac{12d^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_l U} \quad (3.9)$$

Rearranjando a equação 3.9, tem-se a resistência global da combustão

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2 m_c}{\rho_c d_i^3 A_l U k'} \quad (3.10)$$

onde o valor de k' pode ser obtido da expressão de Davidson e Harrison (1963)

$$\frac{C_{O_s}}{C_{O_e}} = \beta e^{-X} + \frac{(1 - \beta e^{-X})}{k' + 1 - \beta e^{-X}} \quad (3.11)$$

em que C_{O_s} é a concentração de oxigénio à saída do leito, obtida pela equação, $C_{O_s} = C_{O_e} - C_{CO_2}$, C_{O_e} é a concentração à entrada do leito e $\beta = 1 - U_{mf}/U$; X é o número de vezes que o gás é trocado com a fase densa durante a subida da bolha no leito.

À entrada e saída do leito pode-se assumir que a temperatura e pressão são as do leito. Por isso

$$\frac{C_{O_s}}{C_{O_e}} = \frac{x_{O_2e} - x_{CO_2}}{x_{O_2e}} \quad (3.12)$$

em que $x_{O_2e} = 0.21$ é a fração molar de oxigénio na atmosfera e x_{CO_2} é a fração molar de CO_2 nos gases queimados.

O número de vezes que a bolha troca o seu volume em gás com a fase densa é dado por (Darton et al., 1991)

$$X = \frac{10H_{mf}}{d_{eb}(gd_{eb})^{1/2}} \left[U_{mf} + \frac{0.61\epsilon_{mf}}{1 + \epsilon_{mf}} D_G \left(\frac{g}{d_{eb}} \right)^{1/4} \right] \quad (3.13)$$

Na expressão, g é a aceleração da gravidade, ϵ_{mf} é a porosidade da fase densa nas condições de fluidização incipiente, D_G é a difusividade do oxigénio no ar, dada pela lei de potência (Incropera et al., 2002)

$$D_G = 0.21 \times 10^{-4} \frac{T^{3/2}}{298} \quad (3.14)$$

e d_{eb} é o diâmetro equivalente das bolhas, dado por

$$d_{eb} = 0.54(U - U_{mf})^{0.4}(h + 4\sqrt{A_o})^{0.8}/g^{0.2} \quad (3.15)$$

onde h é a altura do leito acima do distribuidor e A_o é a razão entre a área do distribuidor e o número de furos. Para o cálculo de X admite-se que as bolhas têm diâmetro constante e igual ao calculado para $h = H_{mf}/2$. Pode-se agora resolver a equação 3.11 em ordem a k' .

Determina-se o diâmetro d para um dado instante t_f recorrendo à massa de carbono consumida até esse instante m_{cf} . O valor da massa de carbono consumida é obtida por integração da curva de concentração de CO_2 à saída do leito, entre o instante inicial da queima e o tempo t_f .

$$m_{cf} = M_C \dot{V}_{ar} \tilde{n} \int_0^{t_f} x_{CO_2} dt \quad (3.16)$$

onde M_C é a massa molar do carbono, $M_C = 12 \text{ kg kmol}^{-1}$, \dot{V}_{ar} é o caudal volúmico de ar à pressão e temperatura PTN, \tilde{n} é o número de moles de um gás às condições PTN por unidade de volume. Admitindo que o número de partículas no leito é constante, o diâmetro das partículas no instante

t_f pode ser obtido de

$$d = \sqrt[3]{d_i^3 - \frac{6m_{cf}}{\pi\rho_c N_c}} \quad (3.17)$$

É agora possível calcular $1/K$, obtendo uma relação experimental entre $1/K$ e d .

A equação teórica da resistência global de combustão do modelo de queima de partículas esféricas com redução de tamanho e densidade constante é apresentada em seguida (Rangel, 2007)

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{k_c} + \frac{d}{ShD_G} \quad (3.18)$$

Analisando a equação 3.18 pode-se constatar que a resistência global de combustão é dada pela soma das resistências de difusão e cinética. Verifica-se ainda que é função linear do seu diâmetro, sendo o declive da reta dependente do número de Sherwood e da difusividade e a ordenada na origem dependente da constante da taxa de reação.

Comparando os dados obtidos experimentalmente com a equação 3.18 conseguem-se extrair os dados cinéticos e difusivos do carvão. Sendo que, se a relação linear experimental tiver um declive nulo, então é porque, $1/K = 2/k_c$, ou seja, o controlo da queima é puramente cinético. Se os dados permitirem a obtenção de uma linha reta que passe na origem, $1/K = d/(ShD_G)$, estamos em presença de uma reação controlada somente pela difusão. Em situações intermédias a cinética e a difusão competem pelo controlo da reação (Pinho, 2011). Na figura 3.2 apresenta-se as eventuais ocorrências.

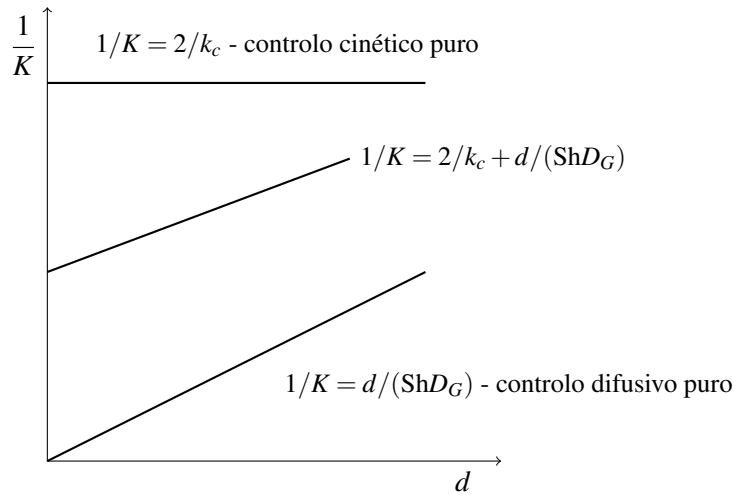


Figura 3.2: Variação da resistência global de combustão com o diâmetro da partícula, em função do tipo de controlo da reação (Pinho, 2011).

Capítulo 4

Instalação experimental

Neste capítulo descreve-se a instalação experimental utilizada para o estudo realizado. Este foi conduzido no leito fluidizado à escala laboratorial, apresentado na figura 4.1, instalado no Laboratório de Combustão do INEGI.



Figura 4.1: Instalação de queima utilizada no presente estudo.

Primeiramente serão apresentados os vários esquemas de princípio utilizados nas diversas fases do trabalho e em seguida os principais componentes da instalação:

- Obtenção da velocidade mínima de fluidização;
- Pirólise das peletes de tojo;
- Ensaios de combustão.

4.1 Esquemas da instalação

Nesta secção apresentam-se os diferentes esquemas de montagem da instalação, que para cada processo do trabalho foram diferentes.

4.1.1 Obtenção da velocidade mínima de fluidização

Na figura 4.2 apresenta-se o esquema da instalação preparada para a obtenção da velocidade mínima de fluidização. Neste esquema de princípio o reator não leva a tubeira convergente para permitir a entrada da sonda de pressão. A sonda de pressão está acoplada ao manômetro MCL.

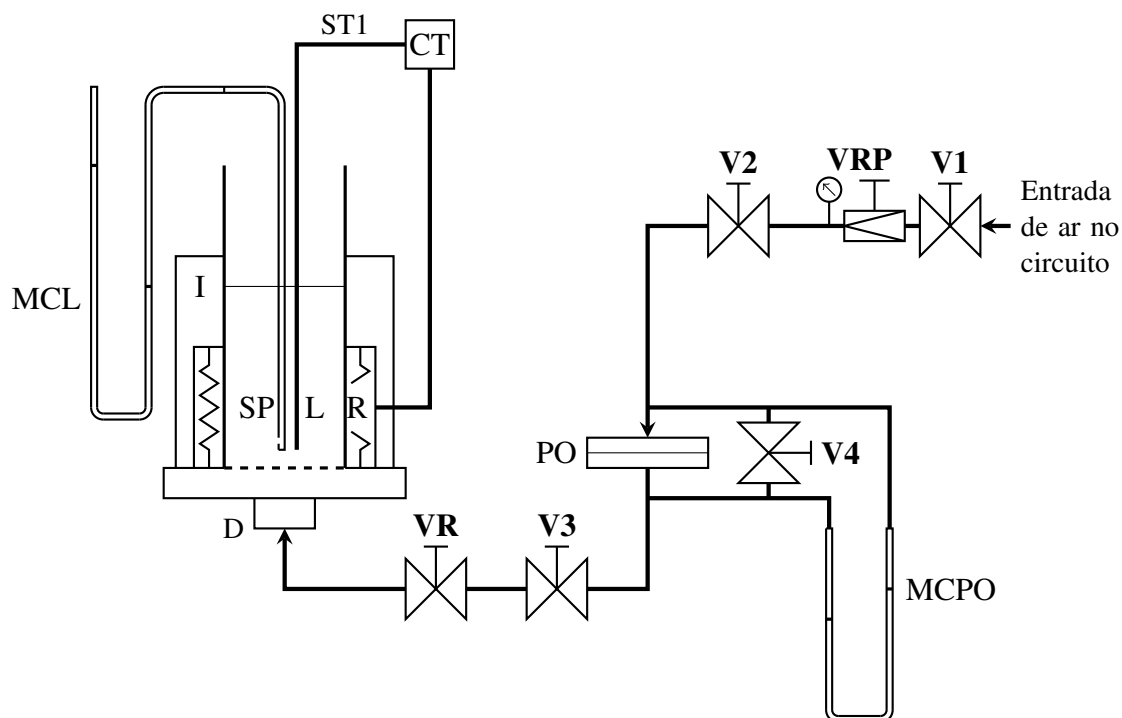


Figura 4.2: Representação esquemática da instalação preparada para a obtenção da velocidade mínima de fluidização. Legenda da figura: MCL - Manômetro de coluna de água do leito fluidizado; SP - Sonda de pressão; I - Isolante; D - Distribuidor; R - Resistência; L - Leito fluidizado; ST1 - Sensor de temperatura 1; CT - Controlador de temperatura; VR - Válvula de regulação de caudal; V1, V2, V3, V4 - Válvulas de corte; PO - Placa orifício; MCPO - Manômetro coluna de água da placa orifício; VRP - Válvula de redução de pressão.

4.1.2 Pirólise

Na figura 4.3 apresenta-se a instalação preparada para a execução da pirólise das péletes de tojo. Neste esquema não se utiliza a tubeira convergente no topo do reator, uma vez que se utiliza um copo, com diâmetro superior ao da tubeira, para colocar a biomassa no interior do leito. O azoto é fornecido ao circuito através de uma garrafa de azoto.

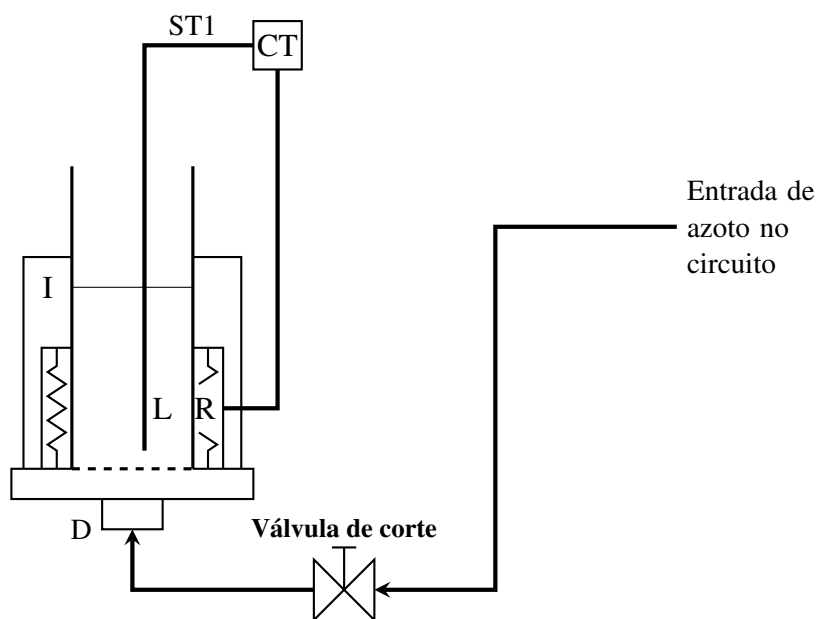


Figura 4.3: Representação esquemática da instalação preparada para a pirólise das péletes de tojo. Legenda da figura: I - Isolante; L - Leito; ST1 - Sensor de temperatura 1; CT - Controlador de temperatura; R - Resistência; D - Distribuidor.

4.1.3 Ensaios de combustão

Na figura 4.4 apresenta-se o esquema da instalação preparada para os ensaios de combustão. No topo do reator encontra-se a tubeira convergente. Os sensores de temperatura encontram-se no leito, sendo que ST1 está ligado ao controlador de temperatura e ST2 à placa de aquisição de dados PD2.

A tomada de gases de combustão encontra-se dentro do reator, mas acima do leito, ou seja perto da tubeira de latão. Esta conduz os gases produzidos no leito à tubagem, onde passarão posteriormente num condensador e numa bomba, chegando finalmente ao analisador de CO₂. Os dados produzidos pelo analisador são transmitidos à placa de aquisição de dados PD1. Estes sinais são posteriormente transmitidos ao computador.

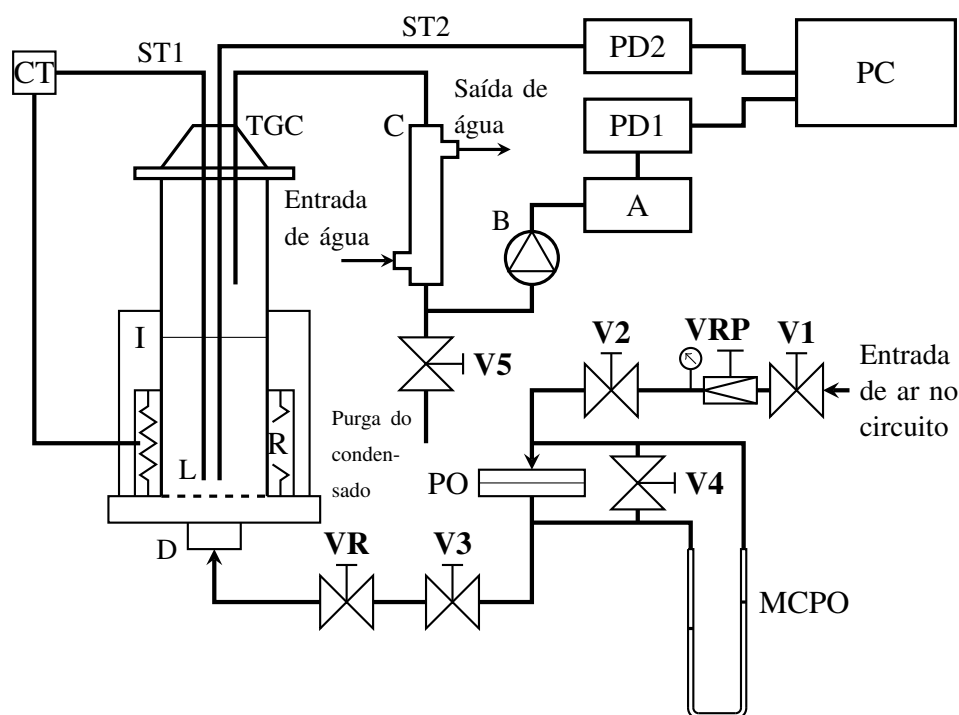


Figura 4.4: Esquema da instalação preparada para a análise da combustão. Legenda: V1, V2, V3, V4, V5 - Válvulas de corte; VR - Válvula de regulação; D - Distribuidor; L - Leito com tubeira convergente no topo; TGC - Tomada dos gases de combustão; CT - Controlador de temperatura; ST1, ST2 - Sensores de temperatura; C - Condensador; B - Bomba de aspiração de gases; A - Analisador de CO₂; PD1 - Placa de aquisição de dados *PCI-DAS16JR/16*; PD2 - Placa de aquisição de dados *PCI-DAS-TC*; PC - Computador; PO - Placa orifício; VRP - Válvula redutora de pressão; MCPO - Manómetro coluna de água da placa orifício.

4.2 Componentes da instalação

Nesta secção são apresentados os componentes da instalação. Descreve-se inicialmente a composição do leito de inertes e prossegue-se com os outros componentes físicos da instalação. Finalmente serão abordados os *softwares* utilizados na obtenção e tratamento dos dados.

4.2.1 Caracterização do leito

É no seio do leito que se dá a combustão das partículas analisadas, por isso é essencial saberem-se alguns parâmetros caracterizadores do mesmo. O leito de inertes é constituído por areia de sílica, cuja massa volúmica foi determinada em Moreira (2019). Introduziu-se um determinado volume de areia numa proveta graduada de 100 mL, o qual posteriormente se pesou de modo a obter-se a massa volúmica da areia. O valor obtido foi $\rho_{\text{areia}} = 2990 \text{ kg m}^{-3}$.

O diâmetro médio das partículas constituintes do leito foi considerado como a média entre as duas peneiras sucessivas das quais se coletaram as mesmas (Kunni e Levenspiel, 1991). A escolha das partículas foi realizada no crivo vibratório representado na figura 4.5, realizando várias peneiradas de cinco minutos com 1.5 mm de amplitude. A areia foi recolhida entre as peneiras de 315 μm e de 250 μm , pelo que se assumiu que o diâmetro médio das partículas de 283 μm .



Figura 4.5: Crivo vibratório.

Adotou-se o valor de 0.77 para a esfericidade das partículas ϕ_s correspondente ao valor médio entre partículas arredondadas e agudas (Kunni e Levenspiel, 1991). O valor da porosidade nas condições mínimas de fluidização foi assumido como $\varepsilon_{mf} = 0.47$, por interpolação dos valores sugeridos em (Kunni e Levenspiel, 1991). Na figura 4.6 representa-se a areia utilizada.

Utilizou-se uma altura de leito fixo de 20 cm, valor este que se considera ser o valor da altura do leito nas condições mínimas de fluidização, H_{mf} . De modo a colocar-se a areia necessária para cumprir este requisito foi calculada a massa a ser introduzida no reator. Esta pode ser obtida



Figura 4.6: Areia utilizada.

multiplicando a massa volúmica da areia nas condições de velocidade mínima de fluidização ρ_b com o volume que esta ocupa no reator

$$m_{areia} = \rho_b \frac{d_{reator}^2}{4} \pi H_{mf} \quad (4.1)$$

onde $d_{reator} = 0.0808$ m e a massa volúmica nas condições mínimas de velocidade de fluidização é dada por

$$\rho_b = \epsilon_{mf} \rho_{ar} + (1 - \epsilon_{mf}) \rho_{areia} \quad (4.2)$$

onde ρ_{ar} é a massa volúmica do ar a pressão e temperatura ambiente, $\rho_{ar} = 1.2 \text{ kg m}^{-3}$.

Com estes dados calculou-se a massa de areia a introduzir no reator $m_{areia} = 1.47$ kg. A massa de areia colocada efetivamente no reator foi $m_{areia} = 1.46$ kg.

4.2.2 Reator

O reator mostra-se nas figuras 4.7a e 4.7b, sem e com o revestimento isolante. O reator é constituído por vários componentes que podem ser observados nestas figuras e que de seguida são apresentados individualmente.



(a) Reator sem isolamento



(b) Reator com isolamento

Figura 4.7: Representação do reator.

4.2.2.1 Suporte

O suporte tem a função estrutural de suportar o reator, este é basicamente uma mesa de quatro pernas que pode ser observada na figura 4.7a.

4.2.2.2 Alimentação gasosa

A alimentação gasosa é feita pela base como se mostra na figura 4.8. O gás é fornecido através do tubo que pode ser observado à esquerda e é neste componente que é direcionado para cima.

4.2.2.3 Distribuidor

Na base do reator encontra-se o distribuidor representado na figura 4.9a. Este é constituído por uma placa de aço com 101 furos de dimensões indicadas na figura 4.9b

4.2.2.4 Tubo

O tubo que serve de suporte ao leito fluidizado é feito em aço refratário com 500 mm de comprimento e 80.8 mm de diâmetro interno. Na figura 4.10 apresenta-se o tubo.

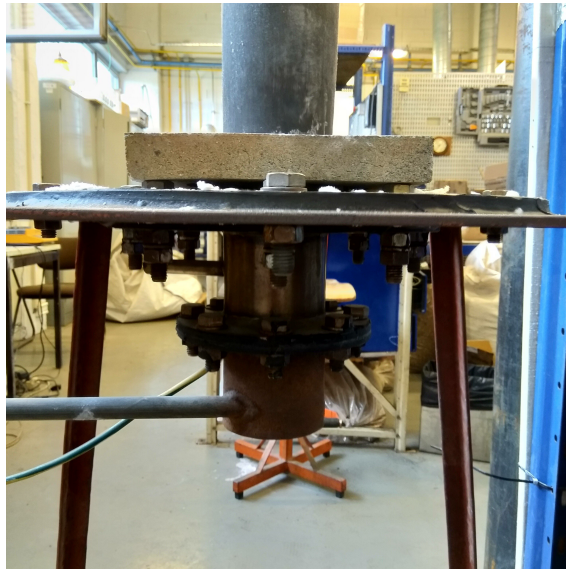
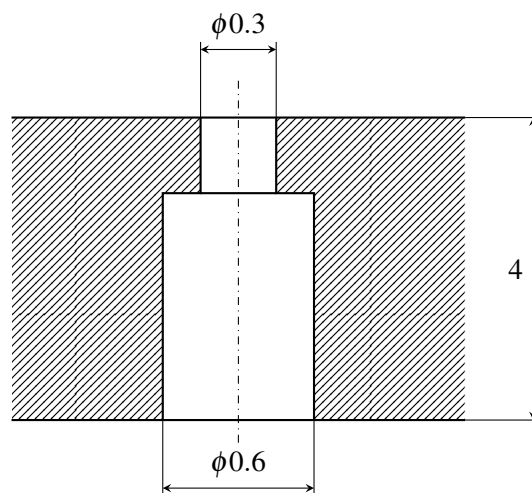


Figura 4.8: Local da alimentação gasosa.



(a) Imagem do distribuidor (Beça, 2011).



(b) Dimensões dos furos.

Figura 4.9: Representação do distribuidor.



Figura 4.10: Tubo do reator.

4.2.2.5 Tubeira

No topo do reator colocou-se uma tubeira convergente, com o intuito de obter uma boa mistura dos gases de queima à saída do leito e obter uma boa repetibilidade da leitura das concentrações de gases. Esta tubeira é construída em latão como pode ser visto na figura 4.11.

4.2.2.6 Resistência elétrica

A resistência elétrica é feita em fio *Kanthal A1*, figura 4.12a, com diâmetro de 2 mm, enrolada em espiral num varão de 12 mm. Esta é dimensionada de modo a que a potência de aquecimento seja de 4.2 kW. A resistência pode ser observada na figura 4.12b.

Esta é montada nas peças de cerâmica refratária, figura 4.13a, com especial atenção aos raios de concordância, que não devem ser pequenos para evitar pontos de contacto entre espiras que levem à queima e consequente inutilização da resistência. Na figura 4.14 vê-se o ponto de quebra de uma resistência. Em seguida dispõem-se os tijolos à volta do tubo do reator como se pode ver na figura 4.13c.

4.2.2.7 Isolamento

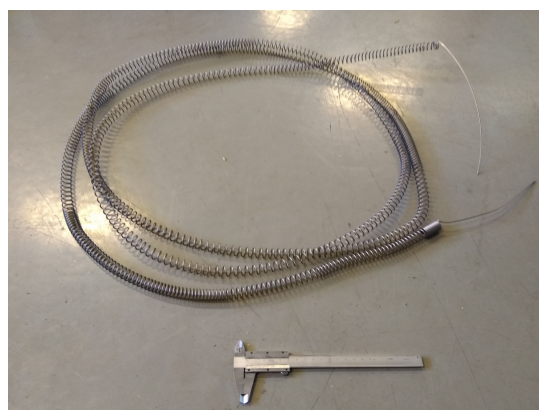
A revestir o conjunto das peças de cerâmica e suas resistências está o isolamento térmico. Este é constituído por várias camadas de manta cerâmica *Kawool* empilhadas à volta da resistência e do tubo. Na figura 4.15 representa-se a montagem da manta à volta da resistência. O isolamento



Figura 4.11: Tubeira convergente.



(a) Fio *Kanthal A1*.



(b) Resistência enrolada.

Figura 4.12: Matéria-prima e produto final da resistência.

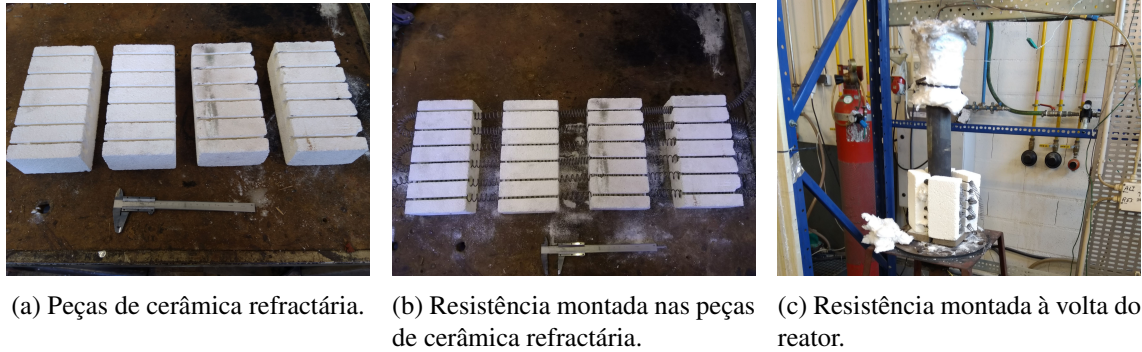


Figura 4.13: Sequência de montagem da resistência.



Figura 4.14: Ponto de quebra da resistência.

tem a função de evitar perdas térmicas e a exposição da resistência, adquirindo uma função de segurança.



Figura 4.15: Pormenor da montagem do isolamento.

4.2.3 Sondas de temperatura

A temperatura no leito é controlada pelo controlador que recebe sinal de um termopar tipo K e monitorizada por outro termopar idêntico, que devolve a temperatura à placa de aquisição PD2. Os termopares estão revestidos por uma manga de aço inoxidável de 3 mm de diâmetro externo.

4.2.4 Controlador de temperatura

O controlador de temperatura (ON/OFF) da marca *Eurotherm*, modelo 2116, controla a alimentação elétrica da resistência de modo a serem alcançados os valores de temperatura, medidos pelo termopar, pretendidos para o leito. Na figura 4.16 pode ser observado o controlador utilizado.

4.2.5 Analisador de CO₂

O analisador de CO₂ utilizado, é um analisador por infra-vermelhos da marca *Signal Instruments*, modelo *7000FM GFC Analyser*, como é apresentado na figura 4.17.

4.2.6 Placas de aquisição de dados

Os dados de temperatura são lidos pela placa de aquisição de dados *PCI-DAS-TC* e as concentrações de CO₂ pela placa *PCI-DAS16JR/16*. Ambas as placas fornecem o sinal ao software de aquisição de dados *DasyLab*. Na figura 4.18 apresentam-se as placas de aquisição.

4.2.7 Condensador e bomba de aspiração

O condensador serve para arrefecer a corrente de gases de escape, de modo a reduzir a humidade e permitir a análise da concentração de CO₂ em base seca, figura 4.19a. A retirada da



Figura 4.16: Controlador utilizado.



Figura 4.17: Analisador de CO₂.

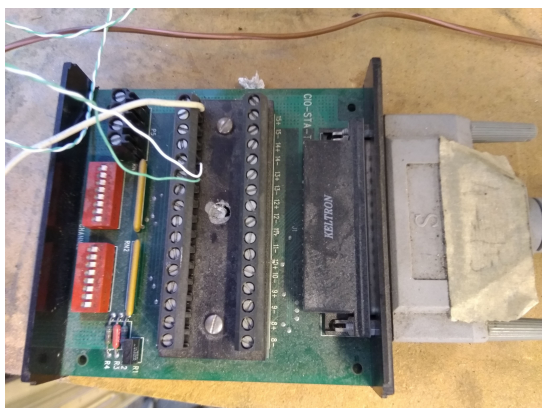
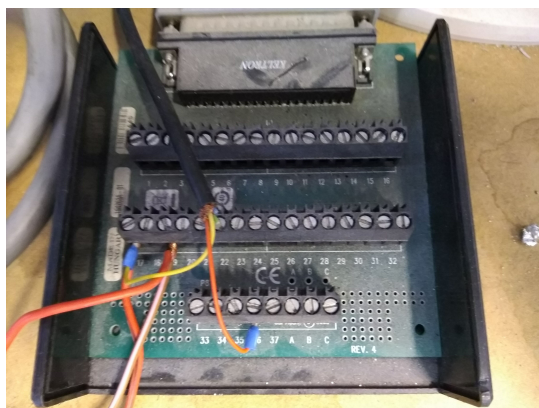
(a) Placa *PCI-DAS-TC*.(b) placa *PCI-DAS16JR/16*.

Figura 4.18: Placas de aquisição de dados utilizadas.

humidade da corrente dos produtos da combustão evitam que estes venham a condensar no interior do analisador evitando a sua deterioração. A bomba serve para aspirar os gases de combustão e enviá-los para o analisador.



(a) Condensador.



(b) Bomba.

Figura 4.19: Condensador e bomba de amostragem.

4.2.8 Válvulas

Na instalação podem-se encontrar vários tipos de válvulas com diversas funções.

A válvula reguladora de caudal, figura 4.20, serve para regular o fluxo de ar enviado para o reator.



Figura 4.20: Válvula reguladora de caudal.

A válvula redutora, figura 4.21, impõe a pressão à entrada da instalação. Neste trabalho limitou-se a pressão a 1.8 bar relativos.



Figura 4.21: Válvula redutora de pressão.

A instalação contém cinco válvulas de corte, três estão em linha no circuito, V1, V2 e V3, uma é a válvula de segurança do manómetro, V4 e a última é a válvula da purga do condensado, V5. Estas estão representadas na figura 4.22.

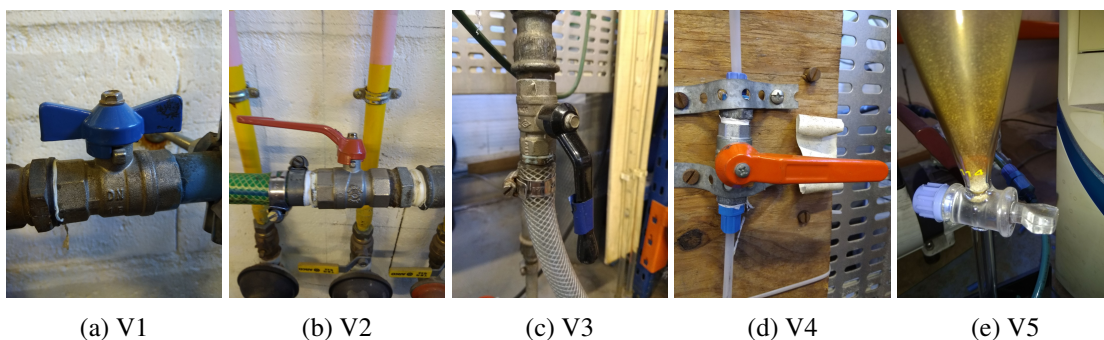


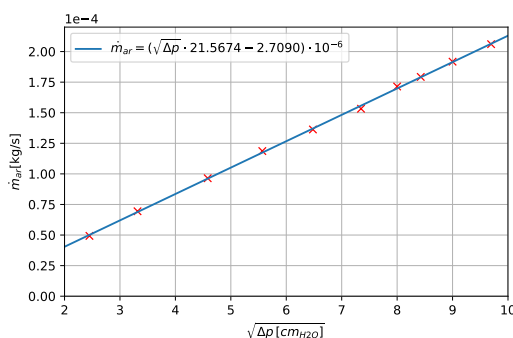
Figura 4.22: Válvulas de corte.

4.2.9 Placa orifício

O caudalímetro utilizado para medir o caudal de ar é uma placa orifício, figura 4.23a, cuja curva de calibração é apresentada na figura 4.23b. A calibração da placa orifício foi executada no trabalho Moreira (2019), tendo sido confirmada no presente trabalho. Em anexo explica-se o método de calibração e o processo efetuado.



(a) Placa orifício.



(b) Calibração.

Figura 4.23: Placa orifício e respectiva curva de calibração.

4.2.10 Manómetro de coluna de água

Existem dois manómetros de coluna de água na instalação. O manómetro ligado às tomadas de pressão estática da placa orifício mede a perda de carga na mesma. O manómetro ligado à sonda de pressão estática no leito mede a queda de pressão no leito em relação à pressão ambiente. Na figura 4.24 apresentam-se os dois manómetros.

4.2.11 Sonda de pressão

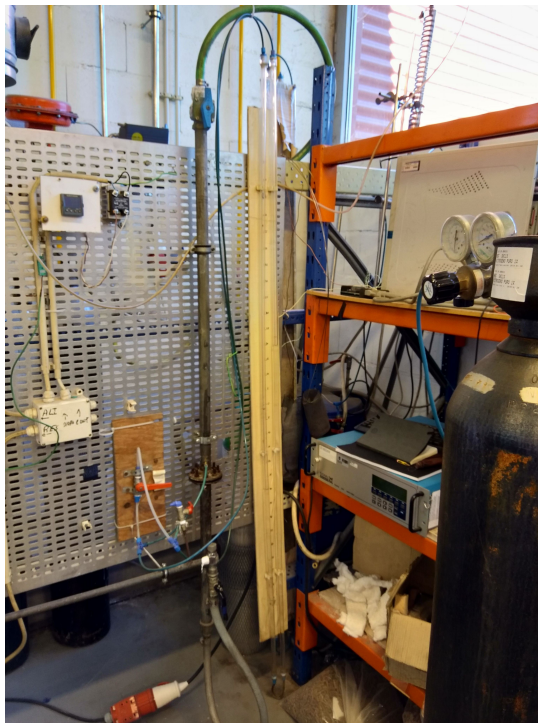
A sonda de pressão do leito é constituída por um tubo de aço, soldado na ponta, com dois furos passantes de 1 mm na lateral. Estes furos são tomadas de pressão estática do local onde estão posicionados. A sonda e o furo podem ser observados na figura 4.25.

4.2.12 Tomada dos gases de combustão

A tomada dos gases de combustão é constituída por um tubo em “L” e tem a função de captar os gases de combustão à saída do leito.

4.2.13 Balanças

Foram usadas duas balanças. Uma para medir a massa de areia a colocar no reator, figura 4.26a, a outra para medir a massa das cargas de carvão a colocar no leito, figura 4.26b.



(a) Manómetro coluna de água da placa orifício.

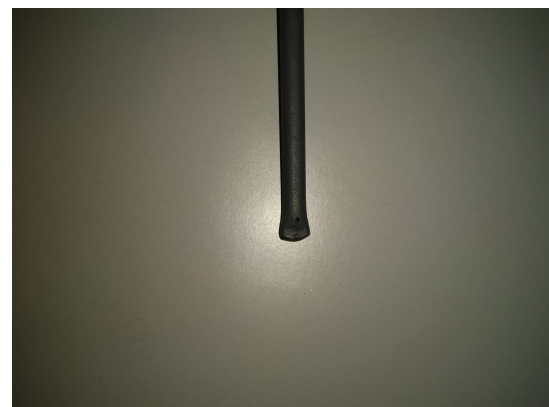


(b) Manómetro coluna de água da sonda de pressão.

Figura 4.24: Manómetros de coluna de água utilizados.



(a) Sonda de pressão.

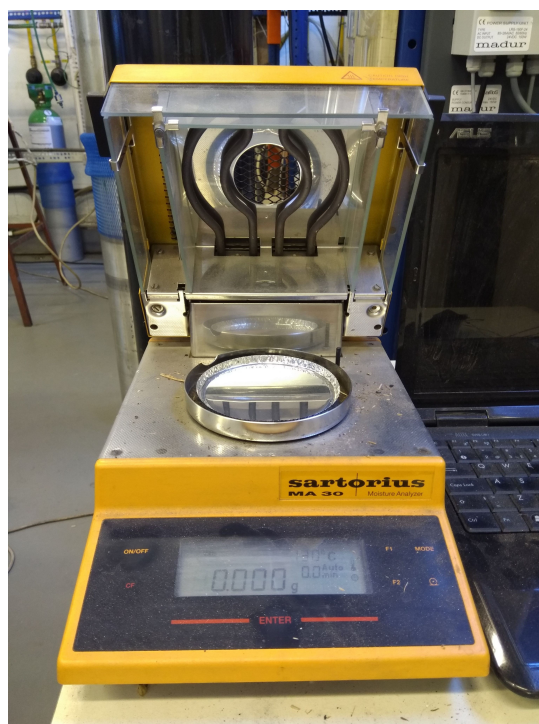


(b) Furo - Tomada de pressão estática.

Figura 4.25: Sonda de pressão e pormenor do furo.



(a) Balança KERN EW .



(b) balança Sartorius MA 30.

Figura 4.26: Balanças utilizadas.

4.2.14 Software utilizado

4.2.14.1 DasyLab

O *software* utilizado para registo dos dados é o DasyLab. Este *software* permite, através da interface que pode ser observada na figura 4.27, estruturar um programa em blocos para aquisição e mostragem de dados.

O programa montado foi uma adaptação do programa feito no trabalho de Moreira (2019), com a introdução de um bloco *scaling* para definir uma reta de calibração do analisador, tornando o processo de obtenção dos dados mais automático. Em seguida segue uma explicação do programa.

Os sinais transmitidos pelas placas de aquisição são interpretados pelos blocos iniciais Dev1-AI e Dev2-AI. O sinal fornecido pela placa de dados do termopar é imediatamente transformado em temperatura. O sinal fornecido pela placa de dados do analisador de CO₂ é transformado na grandeza da mensuranda através da passagem por dois blocos *scaling*. O primeiro serve para transformar o sinal de tensão no valor de concentração molar de CO₂ lido no analisador e o segundo para definir a reta de calibração, obtida através da introdução da leitura do zero e de uma mistura de concentração previamente conhecida.

Estes sinais e um contador de tempo são enviados para o bloco do mostrador digital, Digital Di00, que exibe o valor instantâneo das mensurandas e transmite estes dados para o bloco Write00, que os grava num ficheiro ASC. Na figura 4.28 apresenta-se o programa criado e uma representação do ficheiro ASC emitido.

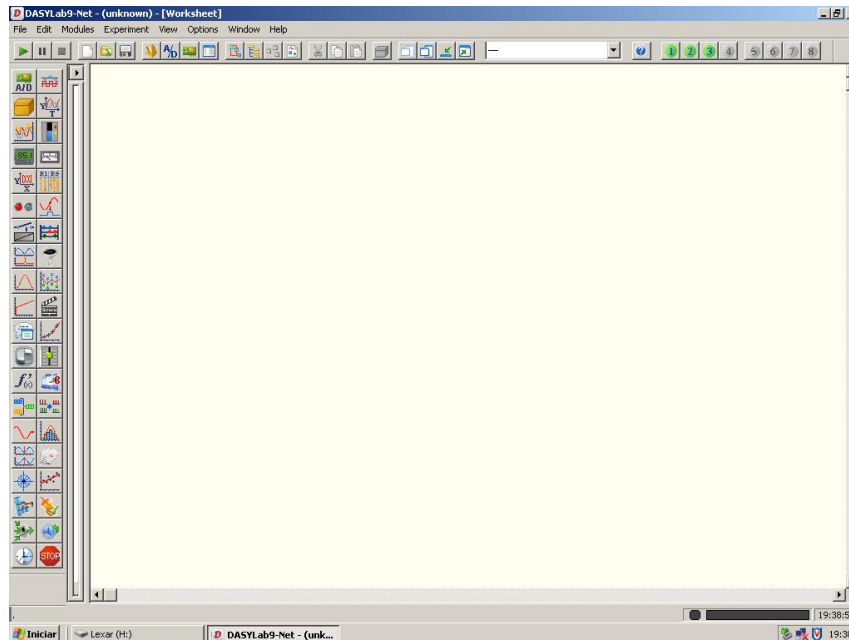
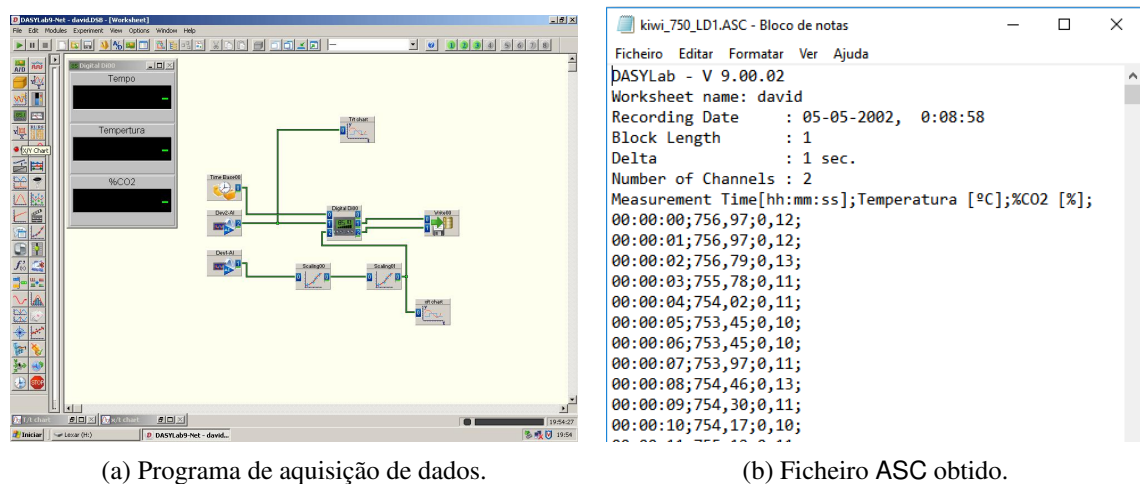


Figura 4.27: Interface do programa DasyLab.



(a) Programa de aquisição de dados.

(b) Ficheiro ASC obtido.

Figura 4.28: Programa e ficheiro obtido.

4.2.14.2 Spyder

O *software* utilizado para tratamento dos dados obtidos é o Spyder, um ambiente científico de e para Python (The Spyder Website Contributors, 2018). Neste *software* foram escritos os algoritmos utilizados para tratamento de dados. Os algoritmos criados podem ser consultados no Anexo A. Na figura 4.29 apresenta-se a interface do programa.

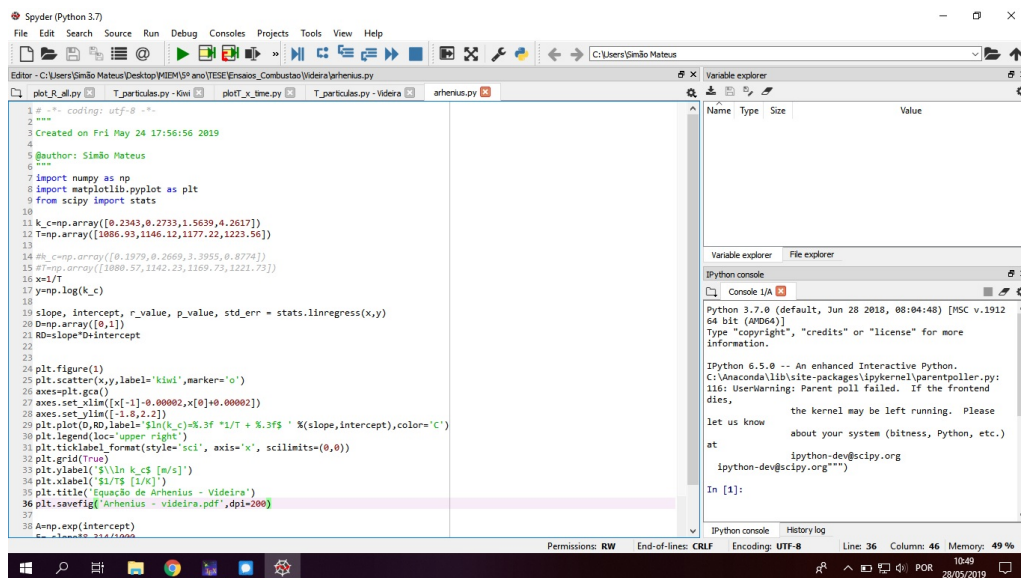


Figura 4.29: Ambiente Spyder.

Capítulo 5

Procedimento experimental

Neste capítulo descrevem-se os procedimentos experimentais seguidos na elaboração do estudo. Serão abordados a pirólise do carvão de tojo, a obtenção da velocidade mínima de fluidização e os ensaios de combustão.

5.1 Obtenção da velocidade mínima de fluidização

A determinação da velocidade mínima de fluidização é de grande importância para a correta realização de ensaios de queima das partículas de carvão. A obtenção correta deste valor permite a caracterização do regime de fluidização pela razão U/U_{mf} .

5.1.1 Considerações teóricas

A velocidade mínima de fluidização é a velocidade em que o leito fluidiza, isto é, a velocidade para a qual a força de arrasto das partículas iguala o peso das mesmas, e estas ficam suspensas

$$\Delta p_l A_l = W = A_t H_{mf} (1 - \epsilon_{mf}) [(\rho_b - \rho_g)g] \quad (5.1)$$

É possível calcular a velocidade mínima de fluidização teoricamente combinando a equação de queda de pressão por atrito num leito de altura H contendo um único tamanho de partículas, de diâmetro d_p correlacionada por Ergun (Kunni e Levenspiel, 1991) e a equação 5.1. A combinação destas equações é apresentada na equação 5.2. Resolvendo a equação em função de u_{mf} pode-se calcular a velocidade mínima de fluidização do leito e comparar com os resultados obtidos experimentalmente.

$$\frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_b - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (5.2)$$

Para a determinação da velocidade mínima experimental é necessário saber a evolução da queda de pressão com o aumento de velocidade do ar. Para baixos caudais, em leito fixo, a perda de carga no leito é aproximadamente proporcional à velocidade do gás que o atravessa. No entanto,

quando se atinge o estado de fluidização, aumenta o espaço entre as partículas e a perda de carga no leito vai corresponder à queda de pressão estática provocada pelo peso das partículas, ou seja a queda de pressão mantém-se praticamente inalterada com o aumento da velocidade (Kunni e Levenspiel, 1991). A obtenção experimental da velocidade de fluidização incipiente tira partido deste fenómeno. Registando a queda de pressão e a respetiva velocidade, pode-se construir um gráfico com a evolução da queda de pressão em função da velocidade do ar no leito. Ajustando duas retas a cada regime do leito como exemplificado na figura 5.1 pode-se dizer que o ponto de intersecção das duas retas é o ponto onde o leito fluidiza. Esse ponto corresponde à velocidade mínima de fluidização.

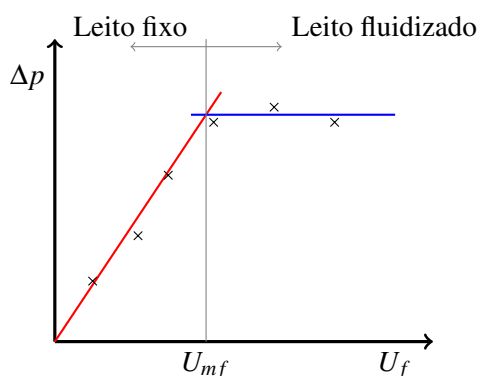


Figura 5.1: Evolução da queda de pressão com a velocidade do gás.

Na prática observa-se, ainda, um fenómeno de histerese na medição da queda de pressão do leito no aumento e posterior diminuição de velocidade do gás. Quando se aumenta a velocidade nota-se um pico da diferença de pressão estática superior à pressão estática do leito, na zona de transição de leito fixo para leito fluidizado, devido às forças de atrito que se geram entre as partículas antes de se separarem (Kunni e Levenspiel, 1991). Assim que estas se separam a queda de pressão no leito diminui igualando a pressão estática do leito. Apresenta-se na figura 5.2 um exemplo de um ensaio com velocidade crescente e decrescente onde se pode observar este fenómeno. A utilização dos ensaios realizados com velocidade crescente para a obtenção experimental da velocidade mínima de fluidização não é representativa deste ponto com exatidão, devido ao referido efeito de histerese. Utilizaram-se, portanto, apenas os pontos dos ensaios com velocidade decrescente para calcular a velocidade mínima de fluidização.

5.1.2 Procedimento experimental

Nesta secção é apresentado o procedimento experimental para um ensaio. Cada ensaio começa com a abertura das válvulas V1, V2, V3 e V4, a definição da temperatura do ensaio no controlador CT e regulação da válvula redutora de pressão para a pressão de calibração, 1.8 bar relativamente à atmosfera. Em seguida varia-se o caudal fornecido ao leito com a válvula VR, observando a queda de pressão na placa orifício e tendo sempre o cuidado de verificar a pressão de calibração na VRP.

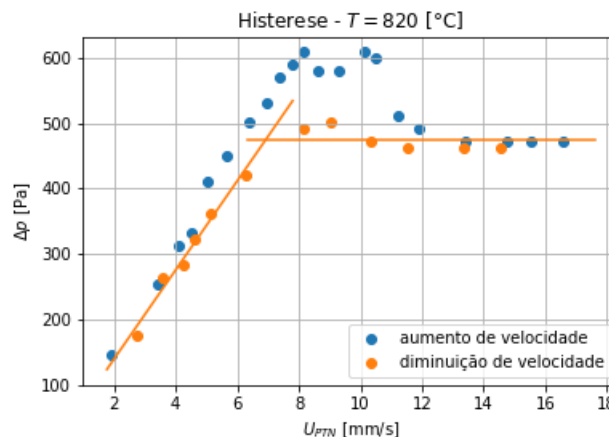


Figura 5.2: Histerese representativa captada num dos ensaios de determinação de velocidade mínima de fluidização.

De cada vez que se regula a válvula VR, registam-se os valores medidos nos manómetros MCPO e MCL. Começa-se com um caudal baixo e vai-se sucessivamente aumentando-o até se registar um patamar de queda de pressão constante. Posteriormente diminui-se a velocidade até um caudal próximo do inicial. Este processo é repetido para cada temperatura.

5.2 Pirólise de tojo

Neste trabalho avaliaram-se três espécies de carvão diferentes:

- Kiwi;
- Videira;
- Tojo.

No trabalho de Moreira (2019) pirolisaram-se péletes de kiwi e videira em grande quantidade, pelo que não foi necessário pirolisar estas espécies. No entanto, não havia carvão de tojo, pelo que foi necessário pirolisar os péletes desta espécie.

5.2.1 Pirólise

A pirólise é o processo de decomposição químico que ocorre a altas temperaturas na ausência de uma atmosfera oxidante. Este implica a rotura das ligações carbono-carbono existentes na biomassa, formando novas ligações carbono-oxigénio. Pode ser aproximada a uma reação oxidação-redução, na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono (Beça, 2011). Partículas submetidas a este processo sofrerão um aquecimento com consequente perda de humidade, e em seguida desvolatilização e formação de um resíduo sólido carbonoso. Este é constituído por carbono, cinzas e gases de baixo peso molecular (Van Loo e Koppejan, 2008).

5.2.2 Procedimento

De modo a obter o carvão do tojo é necessário introduzir os péletes no reator aquecido e com atmosfera não reativa. Descrevem-se agora os passos necessários para realizar a pirólise.

Inicialmente é necessário ligar o controlador de temperatura e definir o objetivo em 800°C, de modo a mimicar o processo de queima de biomassa em leito fluidizado (Bowman et al., 2009). Enquanto o leito aquece, e ainda sem biomassa no seu seio, faz-se percorrer ar pela instalação. Atingida a temperatura definida, liga-se uma garrafa de azoto à instalação com um caudal baixo. Corta-se a alimentação do ar e a partir deste momento temos uma atmosfera inerte de azoto no leito. Colocam-se as péletes de tojo no copo e insere-se o mesmo no reator com a sonda de temperatura no seu interior. Após cerca de 20 minutos, tempo necessário para a volatilização da biomassa, remove-se o copo e com cuidado verte-se o carvão para um recipiente. Na figura 5.3 mostram-se os vários passos do processo.

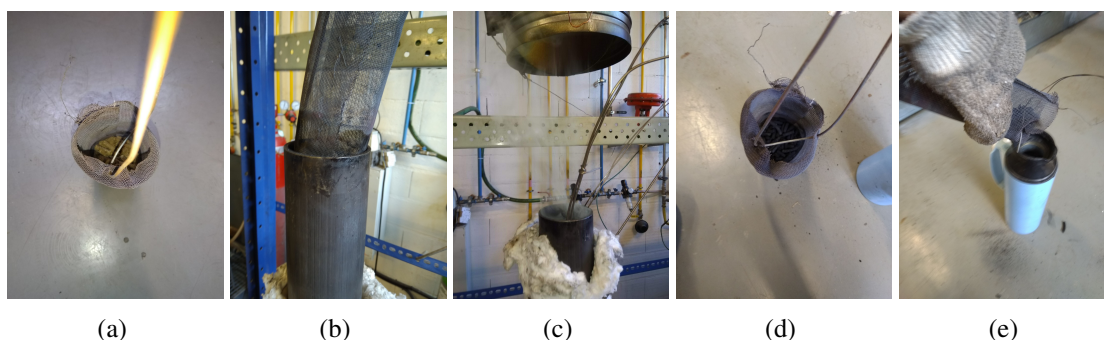


Figura 5.3: Procedimento da pirólise. (a) - Deposição das péletes no copo; (b) - Introdução do copo no reator; (c) - Libertação de voláteis; (d) - Carvão obtido; (e) - Deposição do carvão no recipiente.

5.2.3 Caracterização do carvão das espécies

Foram realizadas análises de composição química a amostras dos três carvões no Laboratório de Caracterização de Resíduos, no Centro para a Valorização de Resíduos. Embora já se tivessem as análises do carvão de kiwi e videira, decidiu-se refazê-las, por se temer a evaporação de alguns voláteis no período em que o carvão esteve guardado sem ser utilizado. Em seguida apresentam-se os resultados destas análises.

5.2.3.1 Carvão de kiwi

Na tabela são apresentados os resultados da nova amostra em comparação com a análise anterior. É possível observar um ligeiro aumento do carbono fixo em relação ao anterior devido à perda de voláteis.

Tabela 5.1: Resultados da análise de carvão de kiwi.

Parâmetros	Métodos Analíticos ¹	Resultados ¹	Métodos Analíticos	Resultados
Humidade a 105°C (%)	EN 1860-2	0.6	CEN-14774-1	3.5
Matéria volátil a 900°C (%) B.S.	EN 1860-2	21.0	CEN-15148	14.0
Cinzas a 550°C (%) B.S.	EN 1860-2	11.9	CEN-14775	14.3
Carbono Fixo (%) B.S.	Cálculo	67.1	Cálculo	71.7

B.S. - Base seca.

¹ - Resultados anteriores obtidos no trabalho de Moreira (2019).

5.2.3.2 Carvão de videira

Na tabela 5.2 são apresentados os resultados da nova amostra em comparação com a análise anterior. A mesma observação, em relação ao carbono fixo, pode ser feita analisando estes resultados.

Tabela 5.2: Resultados da análise de carvão de videira.

Parâmetros	Métodos Analíticos ¹	Resultados ¹	Métodos Analíticos	Resultados
Humidade a 105°C (%)	EN 1860-2	0.5	CEN-14774-1	3.7
Matéria volátil a 900°C (%) B.S.	EN 1860-2	24.4	CEN-15148	16.6
Cinzas a 550°C (%) B.S.	EN 1860-2	9.5	CEN-14775	12.0
Carbono Fixo (%) B.S.	Cálculo	66.1	Cálculo	71.4

B.S. - Base seca.

¹ - Resultados anteriores obtidos no trabalho de Moreira (2019).

5.2.3.3 Carvão de tojo

As frações mássicas dos componentes da amostra de carvão de Tojo são apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados da análise de carvão de tojo.

Parâmetros	Métodos Analíticos	Resultados
Humidade a 105°C (%)	CEN-14774-1	1.5
Matéria volátil a 900°C (%) B.S.	CEN-15148	4.3
Cinzas a 550°C (%) B.S.	CEN-14775	10.9
Carbono Fixo (%) B.S.	Cálculo	84.8

5.2.3.4 Massa Volúmica

A caracterização dos carvões fica completa sabendo a massa volúmica aparente de cada um. Esta é definida como a relação entre a massa e o volume determinados nas mesmas condições de humidade (Moura e Figueiredo, 2002). A técnica utilizada para o efeito é picnometria de mercúrio, que é uma técnica de deslocamento de volume, baseada no facto de que o mercúrio à pressão atmosférica não entra em poros com menos de 15µm de diâmetro. Sabendo o peso da

amostra e o volume deslocado por ela, sabe-se a massa volúmica aparente da mesma. Na tabela 5.4 apresentam-se os valores da massa volúmica para cada espécie.

Tabela 5.4: Massas volúmicas das espécies.

Espécie	Massa volúmica [kg m^{-3}]
Kiwi	820.7
Videira	789.7
Tojo	829.2

5.3 Ensaios de combustão

Nesta secção será exposto o procedimento experimental utilizado na preparação e realização dos ensaios de combustão. Inicialmente expõe-se o processo de fabrico e seleção das cargas a utilizar e em seguida o ensaio.

5.3.1 Preparação da carga

Cada ensaio começa com a preparação da carga a ensaiar. As partículas de carvão são selecionadas e categorizadas por tamanho. Os topos são lixados de modo a obterem-se partículas com morfologia cilíndrica. Os diâmetros destas variam entre 5 mm e 6 mm, para o carvão de videira e kiwi e entre 4 mm e 5 mm para o carvão de tojo. Os comprimentos foram organizados em classes como apresentado nas tabelas 5.5 e 5.6. Na figura 5.4 apresenta-se um exemplo das classes formadas.

Tabela 5.5: Comprimentos das categorias das partículas do carvão de kiwi e de videira.

L/D	$L_{min}[\text{mm}]$	$L_{max}[\text{mm}]$
1	5	6
1.5	8	9
2	11	12
3	15	16
4	21	22

Tabela 5.6: Comprimentos das categorias das partículas do carvão de tojo.

L/D	$L_{min}[\text{mm}]$	$L_{max}[\text{mm}]$
1.5	6	7
2	9	10
3	13	14
4	18	19

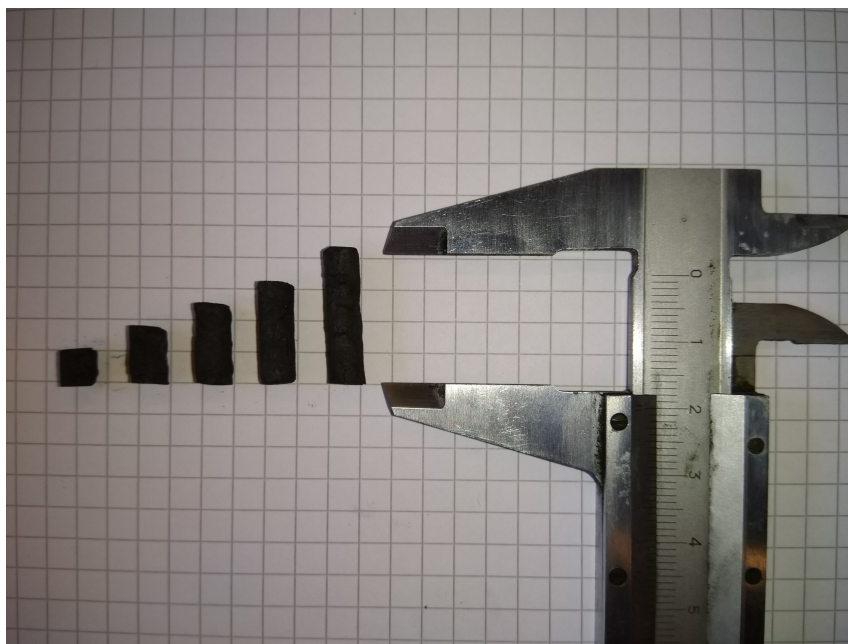


Figura 5.4: Exemplo das classes das partículas.

Foram realizados ensaios para cada categoria de tamanho caracterizada pela relação L/D . A massa de cada carga rondava os 2 g e foi medida numa balança *Sartorius MA 30*, figura 4.26b. O número de partículas foi também registado.

5.3.2 Ensaio de queima

Após a preparação da carga, abrem-se as válvulas V1, V2 e regula-se a válvula VRP para a pressão de 1.8 bar relativos, tendo o cuidado de abrir a válvula V4 de equalização de pressões no manómetro durante este passo. Define-se a temperatura do leito no controlador CT e o caudal de gás respetivo na válvula de regulação VR. Este último é imposto de forma a que a velocidade do gás no leito seja duas vezes superior a U_{mf} .

Enquanto se espera que a temperatura atinja o objetivo calibra-se o analisador de CO_2 . Começa-se por calibrar o zero do analisador utilizando uma garrafa com 100 % de azoto. Posteriormente calibra-se, com uma garrafa com 13 % de volume de CO_2 , o valor correspondente no analisador. A reta de calibração é automaticamente incorporada no programa de aquisição de dados ao registarem-se os valores medidos no analisador para cada um dos casos no bloco Scaling01.

Quando se atinge a temperatura do ensaio liga-se a bomba de aspiração, verifica-se e regista-se o caudal de ar e lança-se a amostra preparada para o interior do leito. Os gases formados pela combustão das partículas são captados pela sonda que se encontra no leito, puxados pela bomba. Estes passam seguidamente pelo condensador, onde a humidade é removida e seguem para o analisador de CO_2 . Aqui, os gases são analisados e é obtida a concentração volúmica de CO_2 . Estes ensaios têm normalmente a duração de 20 minutos e após este tempo pode-se repetir o processo experimental. Na figura 5.5 representam-se as fases do processo

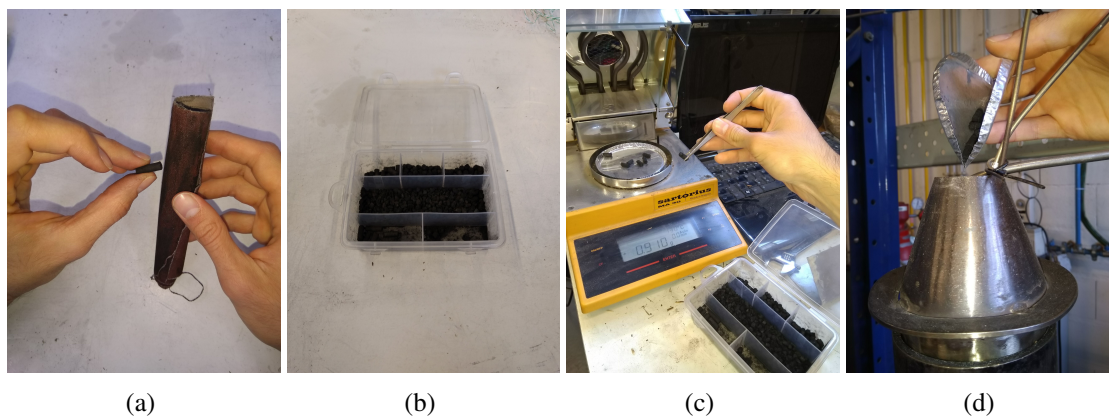


Figura 5.5: Procedimento dos ensaios de queima. (a) - Preparação da carga; (b) - Armazenamento por classes; (c) - Pesagem da carga; (d) - Lançamento da carga no leito.

Capítulo 6

Resultados experimentais

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais. Começa-se por apresentar as velocidades mínimas de fluidização, e posteriormente os resultados cinéticos e difusivos dos carvões. Adicionalmente é apresentado também o estudo da influência da razão L/D nos resultados e implicações.

6.1 Velocidade mínima de fluidização

6.1.1 Processo de cálculo

A queda de pressão na placa orifício, Δp_{PO} e a queda de pressão no leito, Δp_l , são trabalhados da forma que a seguir se explica. A queda de pressão na placa orifício é convertida em velocidade nas condições do leito e em condições de Pressão e Temperatura Normais (PTN)¹. Em ambos os casos é calculado o caudal mássico que percorre a instalação, utilizando a equação de calibração da placa orifício, anteriormente apresentada na figura 4.23b

$$\dot{m}_{ar} = (\sqrt{\Delta p_{PO}} \cdot 21.5674 - 2.70901) \cdot 10^{-6} \quad (6.1)$$

Posteriormente, o caudal mássico de ar é dividido pela secção do leito e a massa volúmica do ar nas condições do leito e a PTN, de modo a obter-se as velocidades nas respetivas condições

$$U_l = \frac{\dot{m}_{ar}}{\rho_g \pi d_{reator}^2 / 4} \quad (6.2a)$$

$$U_{PTN} = \frac{\dot{m}_{ar}}{\rho_{PTN} \pi d_{reator}^2 / 4} \quad (6.2b)$$

¹ $P_{PTN} = 101325 \text{ Pa}$ e $T_{PTN} = 15^\circ \text{C}$

em que U_l e U_{PTN} são as velocidades nas condições do leito e em PTN, d_{reator} é o diâmetro do leito e ρ_l e ρ_{PTN} são as massas volúmicas do ar nas respectivas condições, calculadas com base na equação dos gases perfeitos

$$\rho_l = \frac{P_l}{R_{ar}T_l} \quad (6.3a)$$

$$\rho_{PTN} = \frac{P_{PTN}}{R_{ar}T_{PTN}} \quad (6.3b)$$

em que P_l é a pressão no leito, e pode ser aproximada ao valor da pressão atmosférica, $P_l = 1\text{bar}$ e T_l é a temperatura no leito. P_{PTN} e T_{PTN} são a pressão e temperatura às condições PTN. R_{ar} é a constante de gás perfeito do ar, $R_{ar} = 287.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}$.

A queda de pressão no leito foi convertida em unidades SI do seguinte modo:

$$\Delta p_{PO}[\text{Pa}] = \frac{\Delta p_{PO}[\text{cmH}_2\text{O}]}{100} \rho_{\text{H}_2\text{O}} g \quad (6.4)$$

Foram traçados gráficos com os valores tratados. Ao regime do leito fixo foi ajustada uma reta pela técnica dos mínimos quadrados

$$\Delta p_l = a + b \times U_{PTN} \quad (6.5)$$

sendo que os coeficientes da reta são dados por:

$$b = \frac{n \times \sum U_{PTNi} \Delta p_{li} - \sum U_{PTNi} \times \sum \Delta p_{li}}{n \sum U_{PTNi}^2 - \sum U_{PTNi}^2} \quad (6.6a)$$

$$a = \sum \frac{\Delta p_{li}}{n} - b \sum \frac{U_{PTNi}}{n} \quad (6.6b)$$

No regime de leito fluidizado, visto que teoricamente a perda de carga é constante realizou-se a média dos pontos neste regime, sendo que a reta ajustada tem o valor da média calculada.

$$\Delta p_l = \frac{\sum U_{PTNi}}{n} \quad (6.7)$$

O ponto de interseção destas duas retas dá a velocidade mínima de fluidização. Na figura 6.1 são apresentados os gráficos de queda de pressão em função da velocidade do gás nas condições PTN, bem como as retas ajustadas. O algoritmo criado para o cálculo pode ser consultado no Anexo A.2

6.1.2 Resultados

Na tabela 6.1 são apresentados os valores de velocidade mínima de fluidização para condições PTN, condições do leito e o valor da perda de carga na placa orifício em centímetros de coluna de água, para as quatro temperaturas analisadas. Pode-se observar que a velocidade mínima de fluidização em condições PTN diminui com o aumento da temperatura. Este resultado é o esperado,

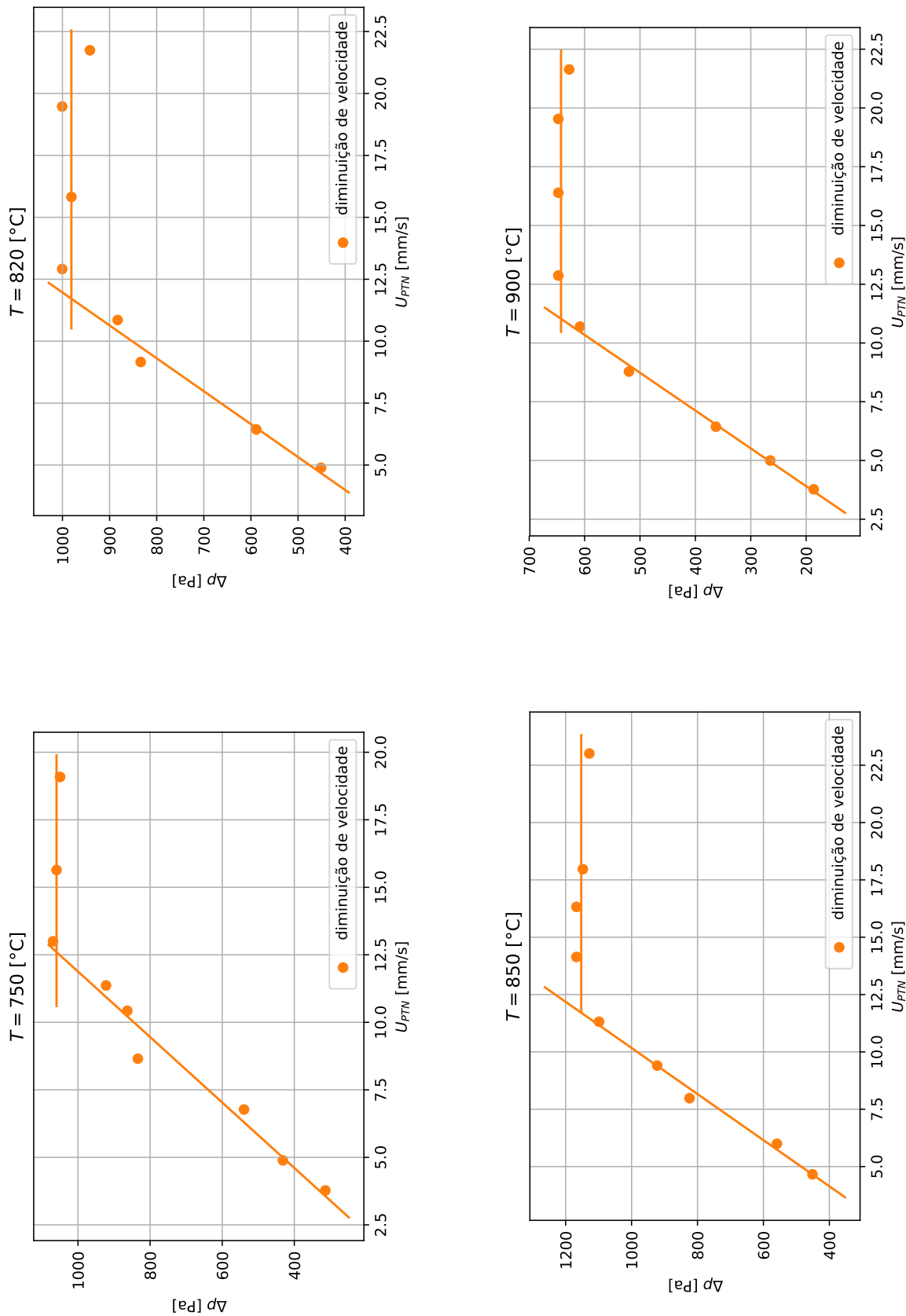


Figura 6.1: Gráficos obtidos nos ensaios de velocidade mínima de fluidização.

uma vez que a velocidade mínima de fluidização depende grandemente da viscosidade (Formisani et al., 1998).

Tabela 6.1: Valores de velocidade mínima de fluidização.

Temperatura [°C]	U_{mfPTN} [mm s ⁻¹]	U_{mfi} [mm s ⁻¹]	Δp_{PO} [cmH ₂ O]
750	12.60	44.89	14.4
820	11.72	44.58	12.51
850	11.70	45.78	12.49
900	11.03	45.04	11.13

6.1.3 Comparação com a equação teórica

Comparam-se agora os resultados obtidos com os valores dados pela equação 5.2, introduzindo os valores de esfericidade, $\phi_s = 0.77$, e de fração de vazios na condição de fluidização incipiente, $\varepsilon_{mf} = 0.47$ (Kunni e Levenspiel, 1991). O diâmetro da partícula de areia $d_p = 283 \mu\text{m}$ e algumas propriedades físicas do gás à temperatura do leito foram também considerados para o cálculo. A viscosidade é obtida através da lei de potência de White (1991):

$$\mu = 4.092 \times 10^{-7} T^{0.666} \quad (6.8)$$

A massa volúmica do ar é obtida através da equação dos gases perfeitos:

$$\rho_l = \frac{P_l}{R_{ar} T} \quad (6.9)$$

onde P_l é a pressão do leito, que pode ser considerada como atmosférica, R_{ar} é a constante particular do ar e T a temperatura do leito. A rotina criada para o cálculo pode ser consultada no Anexo A.3. Na tabela 6.2 apresentam-se os valores de velocidade mínima de fluidização e o erro relativo em relação ao resultado obtido experimentalmente nas condições do leito.

Tabela 6.2: Velocidades mínimas de fluidização, utilizando $\varepsilon_{mf} = 0.47$ e $\phi_s = 0.77$.

Temperatura [°C]	u_{mfPTN} [mm s ⁻¹]	u_{mfi} [mm s ⁻¹]	Erro (%)
750	12.23	43.98	2.1
820	10.95	42.10	5.9
850	10.46	41.35	10.7
900	9.74	40.17	12.1

Observa-se que o erro máximo é da ordem dos 10%, pelo que se consideram aceitáveis as hipóteses de que $\phi_s = 0.77$ e $\varepsilon_{mf} = 0.47$.

6.2 Ensaios de combustão

A cadeia de medição produz um ficheiro ASC com informação respeitante ao ensaio. São registadas a temperatura e a concentração de CO_2 em função do tempo com a frequência de 1 Hz. Estes resultados são interpretados por uma rotina criada para o efeito, onde são elaborados vários gráficos:

- Concentração de CO_2 ao longo do tempo;
- Fração de queimados ao longo do tempo;
- Resistência de combustão em função do diâmetro;
- Ajuste de reta à parte linear da resistência de combustão.

Nesta secção são apresentados os dados registados de todos os ensaios, o processo de obtenção dos gráficos e tecem-se considerações sobre os mesmos.

6.2.1 Dados dos ensaios

Foram realizados ensaios de queima para as quatro temperaturas analisadas na secção 6.1 para cada um dos tipos de carga referidos na secção 5.3.1. Ao todo foram estudados 49 ensaios. Para todos registou-se a massa da carga m , o número de partículas N_c , a queda de pressão na placa orifício Δp_{PO} .

Estipulou-se usar uma razão $U/U_{mf} = 2$ para todos os ensaios. Na tabela 6.3 apresentam-se os valores da velocidade utilizada e a queda de pressão na placa orifício correspondente para cada temperatura.

Tabela 6.3: Velocidades e quedas de pressão utilizadas no ensaios.

Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	$U_l [\text{mm s}^{-1}]$	$\Delta p_{PO} [\text{cm}_{\text{H}_2\text{O}}]$
750	89.78	55.7
820	89.16	48.3
850	91.56	48.2
900	90.08	42.9

Na tabela 6.4 apresenta-se o registo dos parâmetros atrás indicados. É de notar que para cada classe de tamanhos, e para sensivelmente a mesma massa, o número de partículas variou pouco, o que indica uma boa repetibilidade dos tamanhos. Ao longo do trabalho constatarem-se algumas dificuldades na estabilização do valor da queda de pressão lida na placa orifício, pelo que se optou por registar a queda de pressão no início e no fim do ensaio e utilizar a média destas para o cálculo. De referir que estas variações não afetam os resultados.

6.2.2 Evolução da concentração de CO₂

Nesta secção avaliam-se os gráficos da concentração de CO₂, que resultam da representação gráfica da percentagem volúmica de CO₂ em função do tempo. É aplicada uma correção aos valores lidos, que consiste numa translação do eixo das abcissas para o valor considerado 0. É também removido o período inicial de cada ensaio correspondente ao tempo necessário para depositar o carvão no leito.

6.2.2.1 Carvão de kiwi

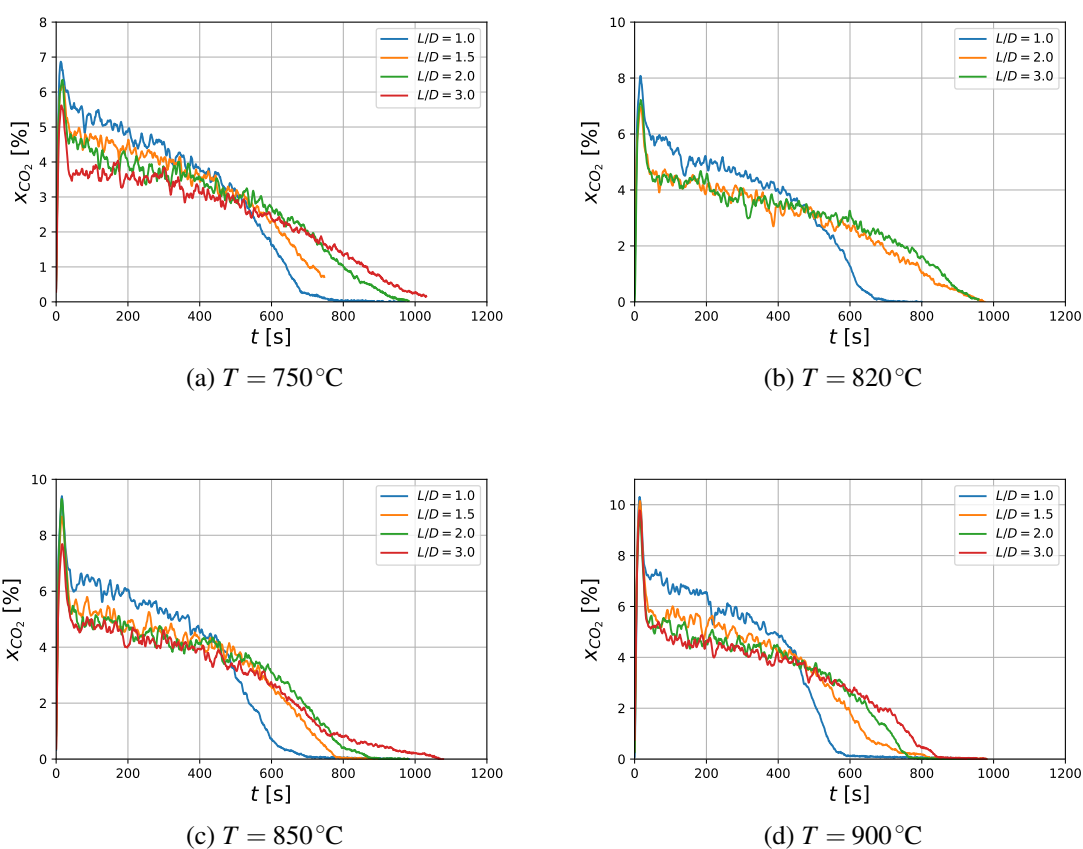


Figura 6.2: Evolução temporal da concentração de CO₂ obtida nos ensaios de carvão de kiwi.

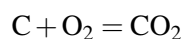
Na figura 6.2 observam-se comportamentos semelhantes das curvas de concentração de CO₂. Nota-se que nos primeiros instantes em que o carvão entra no leito existe um pico de libertação de CO₂, seguido de uma fase decrescente não muito acentuada e outra tanto mais acentuada quanto menor a razão L/D . Pode então dividir-se o processo da queima em três partes:

i) Aquecimento das partículas e consequente libertação dos voláteis: Riaza et al. (2017) analisam imagens de queima de partículas individuais de carvão vegetal, e registam que o primeiro passo é o aquecimento da partícula, seguido da libertação dos voláteis e só no fim deste processo

é que se dá a combustão do resíduo sólido carbonoso. Van Loo e Koppejan (2008) e Wang et al. (2012) baseiam-se em curvas de perda de peso (TG) e de taxa de perda de peso (DTG) para chegar à conclusão de que a perda de voláteis se dá antes da combustão do resíduo sólido carbonoso.

Da análise do carvão de kiwi pode-se constatar que existe 14 % de voláteis no carvão. Os voláteis costumam ser constituídos maioritariamente por hidrocarbonetos leves, dióxido e monóxido de carbono. Neves et al. (2017) analisam os gases voláteis obtidos durante a pirólise em leito fluidizado de duas biomassas lenhosas. Constatam que a maior parte dos voláteis são libertados a 600°C, no entanto alguns gases como o etileno (C₂H₄), o metano (CH₄) e o monóxido de carbono (CO) atingem o pico de libertação mais tarde, perto dos 900°C. Visto que a pirólise realizada no trabalho de Moreira (2019) foi executada a 900°C, espera-se que tenha sido libertado grande parte do dióxido de carbono, propano (C₃H₈) e etano (C₂H₆).

Não sabendo a composição real dos voláteis que permaneceram nas partículas, apenas se pode especular acerca da sua composição. De modo a simplificar o processo de cálculo assume-se que os voláteis são constituídos apenas por uma espécie química. Como



interessa estimar com algum cuidado a quantidade de carbono presente nas partículas, de modo a fechar o balanço mássico. Westbrook e Dryer (1981) sugerem que a combustão de hidrocarbonetos, de peso molecular elevado, deve ser modelada de acordo com uma sequência de reações com moléculas mais simples. Seguindo este princípio, Hesketh e Davidson (1991) e Ribeiro e Pinho (2004) utilizam propano para simular a volatilização de partículas de carvão. Do mesmo modo, neste trabalho os voláteis são modelados como propano. Esta hipótese permite uma recuperação de carbono na ordem dos 100 %.

A suposição de que os voláteis são compostos por propano leva a que a fração mássica de carbono presente na amostra seja a soma entre o carbono fixo e o carbono presente nos voláteis

$$f_c = f_{cf} + f_{cv} \quad (6.10)$$

em que f_{cf} é a fração mássica de carbono fixo e f_{cv} é a fração mássica de carbono presente nos voláteis, que é calculado da seguinte forma

$$f_{cv} = \frac{3 \times M_C}{M_{C_3H_8}} \times f_v \quad (6.11)$$

em que M_C e $M_{C_3H_8}$ são as massas molares do carbono e do propano, respetivamente, e f_v é a fração mássica de voláteis presente nas partículas. Deste cálculo chega-se aos seguintes resultados:

- $f_{cv} = 11.45 \%$;
- $f_c = 83.20 \%$.

Assumindo-se que os voláteis queimam em primeiro lugar e só então se segue a queima do resíduo sólido carbonoso, apresenta-se na figura 6.3 a vermelho a evolução da concentração de

CO₂ correspondente à libertação de voláteis, no ensaio $L/D = 1$ a 750°C. Como se pode observar a zona do pico inicial de libertação fica incluído nesta fase, como é de esperar.

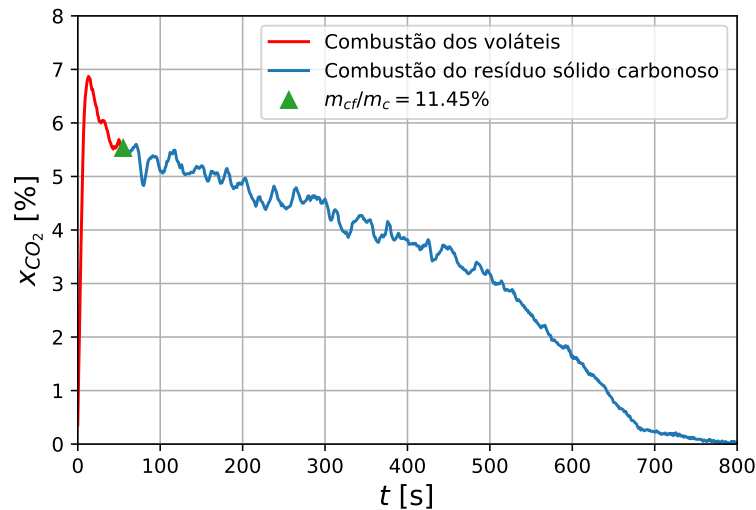


Figura 6.3: Representação da evolução temporal da concentração de CO₂, separando a queima inicial dos voláteis da subsequente queima do resíduo sólido carbonoso.

ii) Fase subsequente da queima do resíduo sólido carbonoso: Nesta fase nota-se que quanto menores forem as partículas, mais rapidamente se dá o processo de queima. Isto deve-se ao facto de haver maior área superficial onde pode ocorrer a reação heterogénea. Assim assiste-se a uma taxa de reação maior, que pode ser observada atendendo à inclinação das curvas (figura 6.2).

iii) Fase final da queima do resíduo sólido carbonoso: Nesta última fase nota-se um mais rápido decaimento da concentração de CO₂, que poderá ter a haver com fragmentação de partículas e consequente aumento de área de reação. Nota-se ainda que quanto maior é a temperatura, mais acentuado é este decaimento, o que pode querer dizer que as resistências cinéticas e difusivas baixam nesta fase.

6.2.2.2 Carvão de videira

O comportamento do carvão de videira é muito semelhante ao do kiwi. Na figura 6.4 observa-se o mesmo pico devido à libertação de voláteis e o mesmo comportamento no que toca à taxa de queima do resíduo sólido carbonoso. Assumindo o mesmo pressuposto, de que os voláteis são constituídos por propano chega-se aos seguintes resultados:

- $f_{cv} = 13.60\%$;
- $f_c = 85.00\%$.

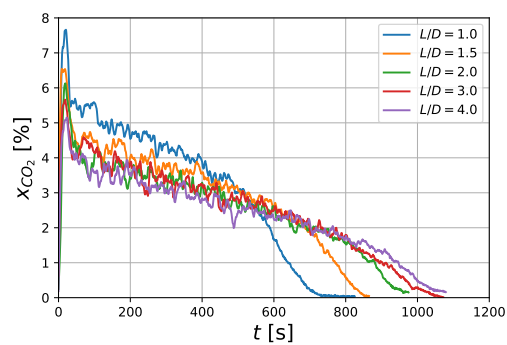
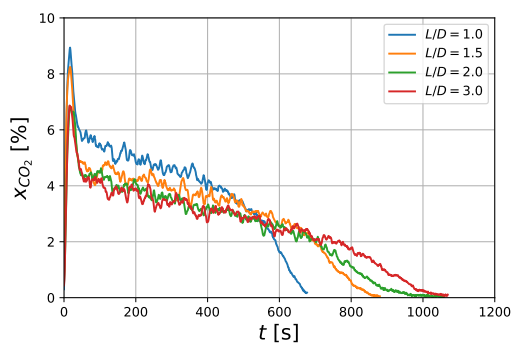
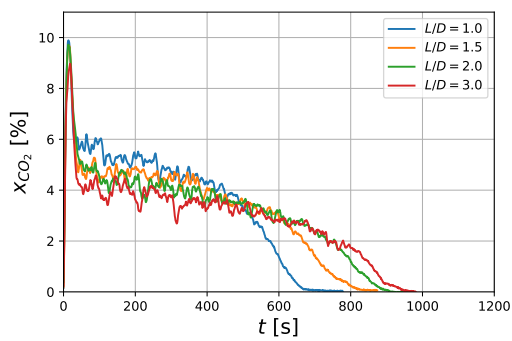
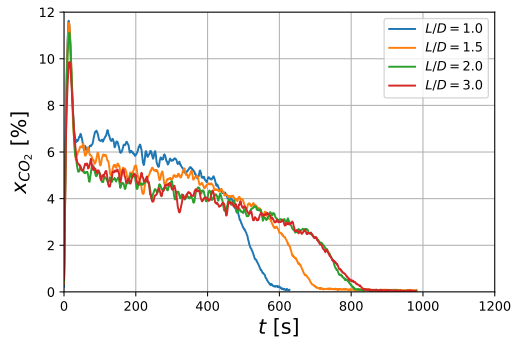
(a) $T = 750^\circ C$ (b) $T = 820^\circ C$ (c) $T = 850^\circ C$ (d) $T = 900^\circ C$

Figura 6.4: Evolução da concentração de CO_2 obtida nos ensaios de carvão de videira.

6.2.2.3 Carvão de tojo

O comportamento do carvão do tojo é diferente, por ter apenas 4.3 % de voláteis, não apresenta um pico inicial pronunciado. No que diz respeito à queima do resíduo carbonoso que fica após libertação dos voláteis, o comportamento é semelhante aos carvões apresentados anteriormente. O teor de carbono presente nos voláteis e no total é apresentado em seguida:

- $f_{cv} = 3.5\%$
- $f_c = 88.3\%$

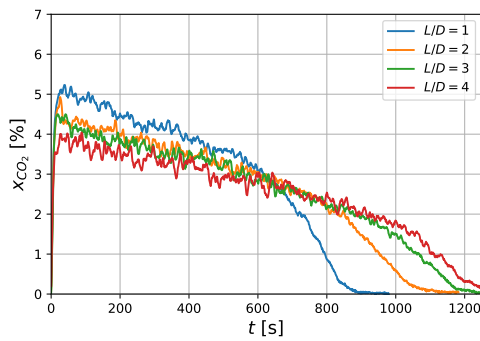
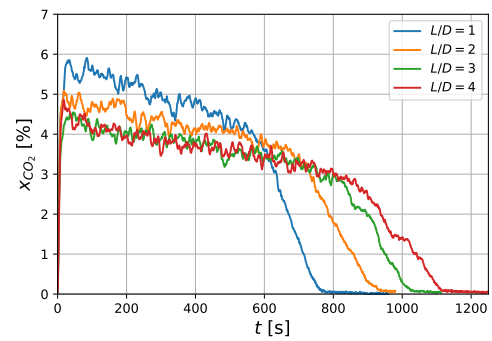
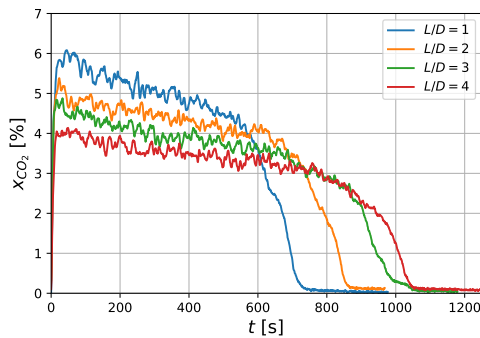
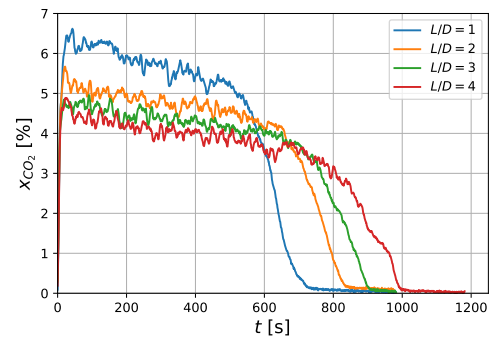
(a) $T = 750^{\circ}\text{C}$ (b) $T = 820^{\circ}\text{C}$ (c) $T = 850^{\circ}\text{C}$ (d) $T = 900^{\circ}\text{C}$

Figura 6.5: Evolução da concentração de CO_2 obtida nos ensaios de carvão de tojo.

6.2.3 Integração da curva de CO_2

Como já visto na secção 3.2, existe a necessidade de saber a massa de carbono consumida em cada instante, de modo a estimar-se o diâmetro instantâneo da partícula a ser utilizado no modelo apresentado. Sabe-se a massa de carbono consumida através da integração da curva de

CO₂ conforme a equação 3.16. Esta é realizada numericamente com o método dos trapézios cumulativos

$$m_{cf}^i = 12 \times \dot{V}_{ar} \tilde{n} \times \frac{x_{CO_2}^i + x_{CO_2}^{i-1}}{2} \times (t^i - t^{i-1}) + m_{cf}^{i-1} \quad (6.12)$$

Nesta equação os valores com o sobrescrito i representam o momento atual e os com $i - 1$ o momento imediatamente anterior. O primeiro valor de massa consumida é $m_{cf}^0 = 0$. O conhecimento da massa de carbono consumida em cada instante, permite o cálculo da fração mássica de carbono consumido. Este é o quociente entre a m_{cf} e o valor de massa de carbono inicial

$$m_{frac} = \frac{m_{cf}}{m_c} \quad (6.13)$$

sendo m_c é dado por

$$m_c = m f_c \quad (6.14)$$

Os gráficos de fração mássica em função do tempo obtidos para os ensaios realizados com os três carvões vegetais são apresentados no Anexo D.

No caso do carvão de tojo, verificou-se que a fração mássica recuperada de carbono era sistematicamente superior à unidade. Por estes ensaios terem sido realizados na fase final do trabalho suspeita-se de deterioração do reator e consequente fuga de ar com influência nos resultados. Uma fuga, neste caso, representaria um menor caudal de ar do que o esperado a percorrer o leito. Assim, suspeita-se que \dot{V}_{ar} , calculado com base na queda de pressão na placa orifício imposta, esteja inflacionado. Por isso, aplicou-se uma correção ao caudal volúmico de cada ensaio, de tal modo que a fração mássica de carbono final rondasse os 100 %. Os resultados do carvão de tojo apresentados nas secções seguintes levam esta correção e devem ser vistos como resultados preliminares, com necessidade de maior tratamento.

6.2.4 Resistência global de combustão

Nesta secção apresentam-se os gráficos da resistência global de combustão em função do diâmetro médio das partículas de acordo com o método apresentado no Capítulo 3, com uma alteração relativa ao diâmetro médio.

6.2.4.1 Correção de esfericidade das partículas

O modelo matemático apresentado no Capítulo 3 considera que as partículas de carvão são esféricas. Neste estudo analisaram-se partículas cilíndricas com vários rácios de comprimento por diâmetro. De modo a melhorar a modelação das partículas usou-se o conceito de esfericidade da partícula, conseguindo assim uma melhor caracterização do volume e área de superfície de cada lote de partículas. O diâmetro da esfera corrigido é calculado como o produto do diâmetro da

esfera com volume idêntico d pelo fator de forma ϕ_p (Pereira e Pinho, 2014)

$$d_{eq} = d\phi_p \quad (6.15)$$

sendo ϕ_p dado por:

$$\phi_p = \frac{\text{área superficial da esfera com o mesmo volume da partícula}}{\text{área de superfície da partícula}} = \frac{A_s}{A_p} \quad (6.16)$$

Tendo em conta que o volume de uma partícula V_p é dado por

$$V_p = \frac{D^2 \pi L}{4} \quad (6.17)$$

então o diâmetro de uma esfera com volume idêntico será dada por

$$d = \left(\frac{3}{2} D^2 L \right)^{1/3} \quad (6.18)$$

Sendo a área superficial da esfera de igual volume

$$A_s = \pi d^2 = \pi \left(\frac{3}{2} D^2 L \right)^{2/3} \quad (6.19)$$

e a área superficial da partícula

$$A_p = \pi DL + 2\pi \frac{D^2}{4} \quad (6.20)$$

então

$$\phi_p = \frac{\left(\frac{3}{2} D^2 L \right)^{2/3}}{DL + D^2/2} \quad (6.21)$$

que após alguma manipulação algébrica resulta em

$$\phi_p = \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} \frac{(L/D)^{2/3}}{L/D + 1} \quad (6.22)$$

Na tabela 6.5 apresentam-se os valores de correção utilizados.

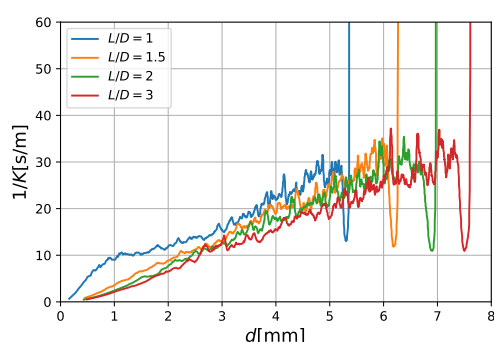
Tabela 6.5: Fatores de forma utilizados para cada classe.

L/D	ϕ_p
1	0.8736
1.5	0.8585
2	0.8320
3	0.7788
4	0.7338

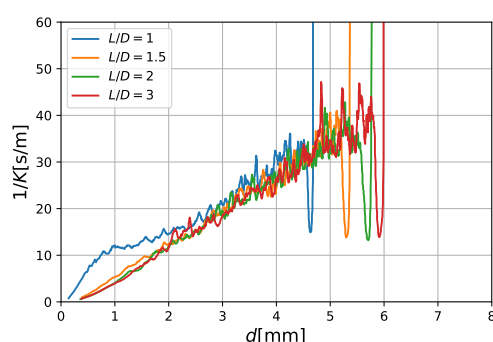
Esta metodologia da correção do diâmetro utilizando o fator de forma foi utilizada em trabalhos como Pereira e Pinho (2014) e Ferreira et al. (2017). Neste trabalho constata-se que a

utilização deste fator produz resultados coerentes.

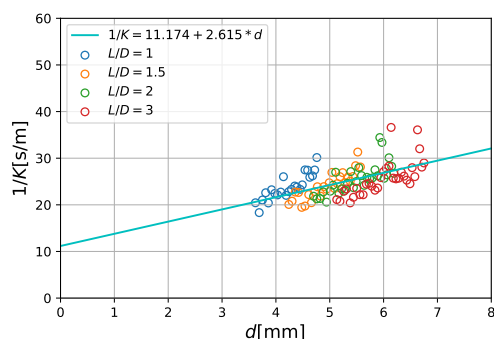
Na figura 6.6 apresentam-se as curvas dos ensaios de queima de videira para a temperatura de 850°C com e sem correção. Teoricamente é de esperar que a resistência de combustão da partícula esférica virtual, para um diâmetro qualquer, não varie consoante a razão L/D . No entanto, como se pode observar na figura 6.6a, nota-se que as curvas de resistência de combustão se vão “deitando”. Este comportamento pode afetar bastante os resultados, como se pode observar na figura 6.6b. Ao introduzir a correção de esfericidade as curvas de resistência alinham-se e a correlação da reta melhora. Conclui-se assim que resultados não corrigidos com o fator de forma criam uma falsa ilusão de controlo cinético.



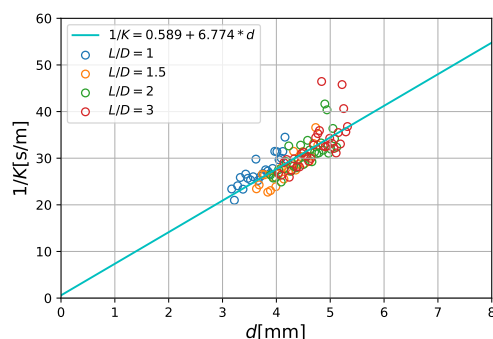
(a) Ensaio sem correção



(b) Ensaio com correção



(c) Ajuste de reta aos ensaios sem correção



(d) Ajuste de reta aos ensaios com correção

Figura 6.6: Comparação dos resultados com e sem a correção de esfericidade.

6.2.4.2 Análise das curvas de resistência de combustão

No decurso deste trabalho foram notados dois tipos de andamento das curvas de resistência global de combustão, que podem ser observados exemplos da figura 6.7. Seguindo as curvas na direção em que ocorre a reação, no sentido de redução do tamanho da partícula. Em ambos os casos se nota uma diminuição drástica da resistência provocada pelo aquecimento das partículas, possível fragmentação inicial devido aos esforços provocados pelo choque térmico (Pereira, 2012) e libertação dos voláteis. Em seguida, a resistência aumenta ligeiramente e começa a fase de

queima do resíduo sólido carbonoso, com comportamento aproximadamente linear. A última fase do processo de combustão revelou dois tipos de andamento diferentes.

O andamento observado na figura 6.7a é típico da queima de carvões e pode ser observado em estudos como Rangel (2007), Beça (2011) e Pereira (2012). Esta subida abrupta da resistência de combustão é motivada pelo facto das partículas não queimarem todas de igual maneira, devido à possível fragmentação inicial. Este fenómeno vai levar ao aparecimento de partículas de vários tamanhos. Por conseguinte, as partículas mais pequenas queimam primeiro e desaparecem, o que leva a uma redução de área superficial de reação, com consequente aumento da resistência, por se continuar a considerar que as partículas ainda estão dentro do leito, quando na verdade já foram consumidas ou arrastadas para fora deste.

A evolução observada na figura 6.7b é observada no trabalho de Tomé (2011), sendo justificada pela ausência de fragmentação inicial das partículas. Visto que as partículas foram organizadas em classes e a sua morfologia era muito semelhante, o facto de não se terem fragmentado justifica um tempo de queima aproximadamente igual para todas as partículas e consequente desaparecimento simultâneo.

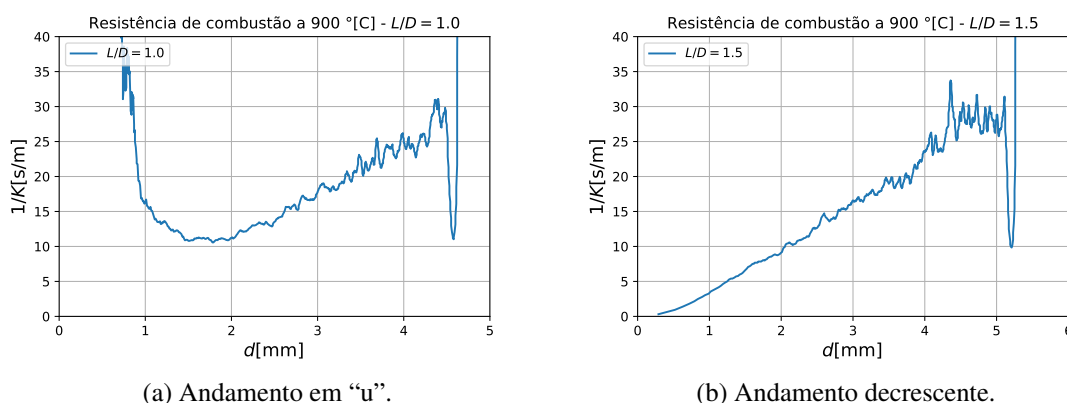


Figura 6.7: Andamentos das curvas observados.

Foram obtidos gráficos de resistência global de combustão em função do diâmetro da partícula para todos os ensaios realizados. Estes podem ser consultados no Anexo C.

6.2.5 Obtenção de dados cinéticos e difusivos

Para a obtenção dos dados cinéticos e difusivos de acordo com o modelo apresentado no Capítulo 3, interessa apenas avaliar a parte aproximadamente linear das curvas de resistência obtidas. Como no trabalho de Moreira (2019), seleccionou-se uma gama de pontos correspondente ao intervalo de 30 a 70% da fração mássica de carbono consumido, eliminando assim os efeitos transitórios iniciais e finais da combustão. Em seguida apresentam-se os gráficos com as gamas seleccionadas e respetiva reta de ajustamento, nas figuras 6.8 a 6.10. De referir que se usaram na construção das figuras apenas 10% dos pontos para não as sobrecarregar, embora os cálculos sejam sempre executados com todos os pontos experimentais.

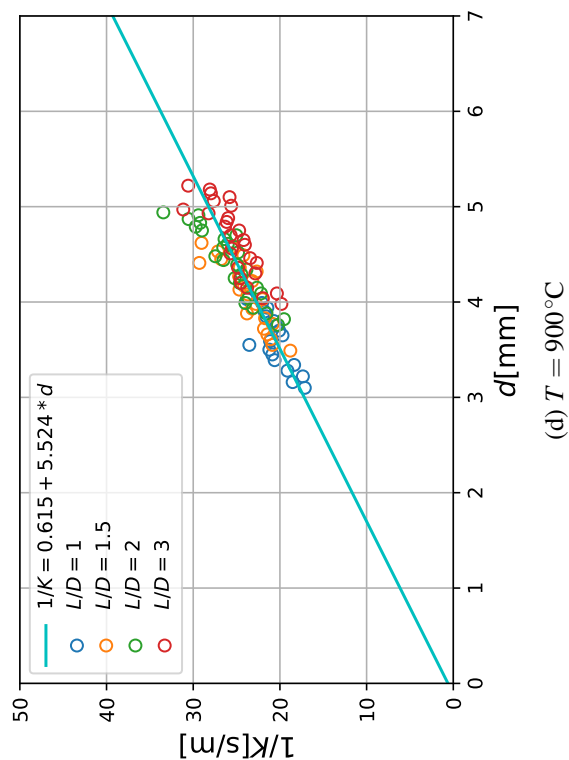
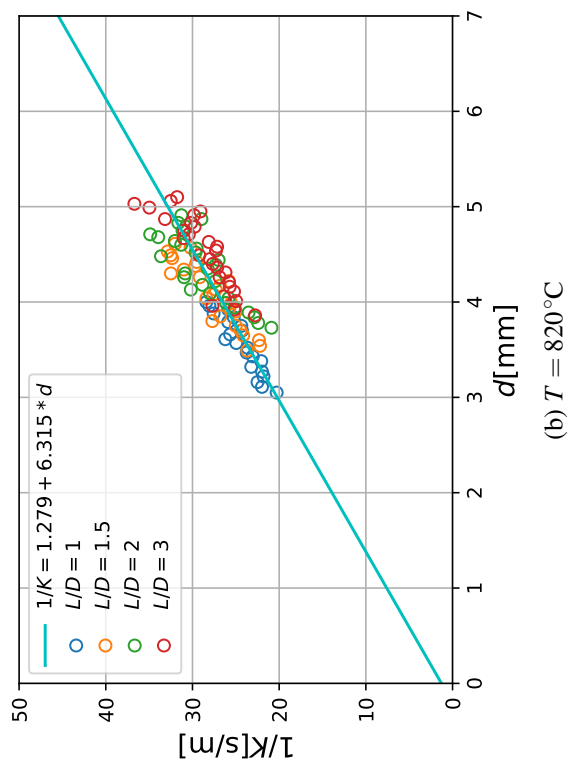
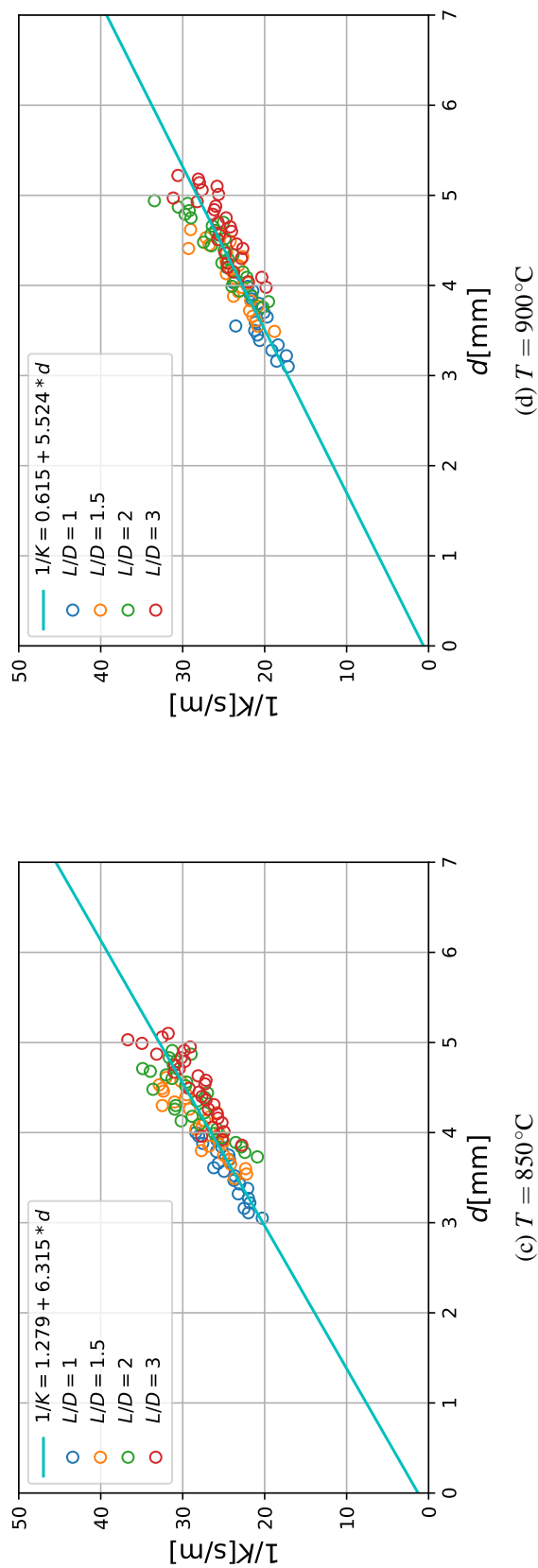
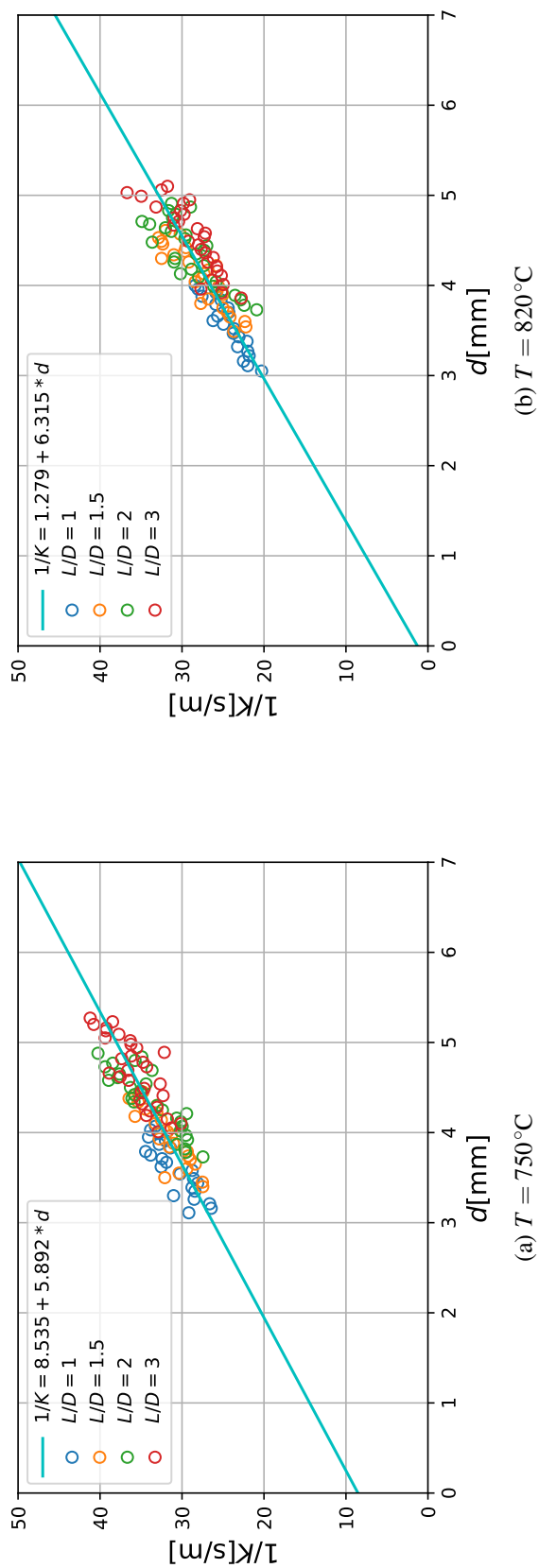


Figura 6.8: Dados instantâneos de resistência global de combustão e diâmetro para gama selecionada e reta de ajuste obtida para os ensaios de kiwi.

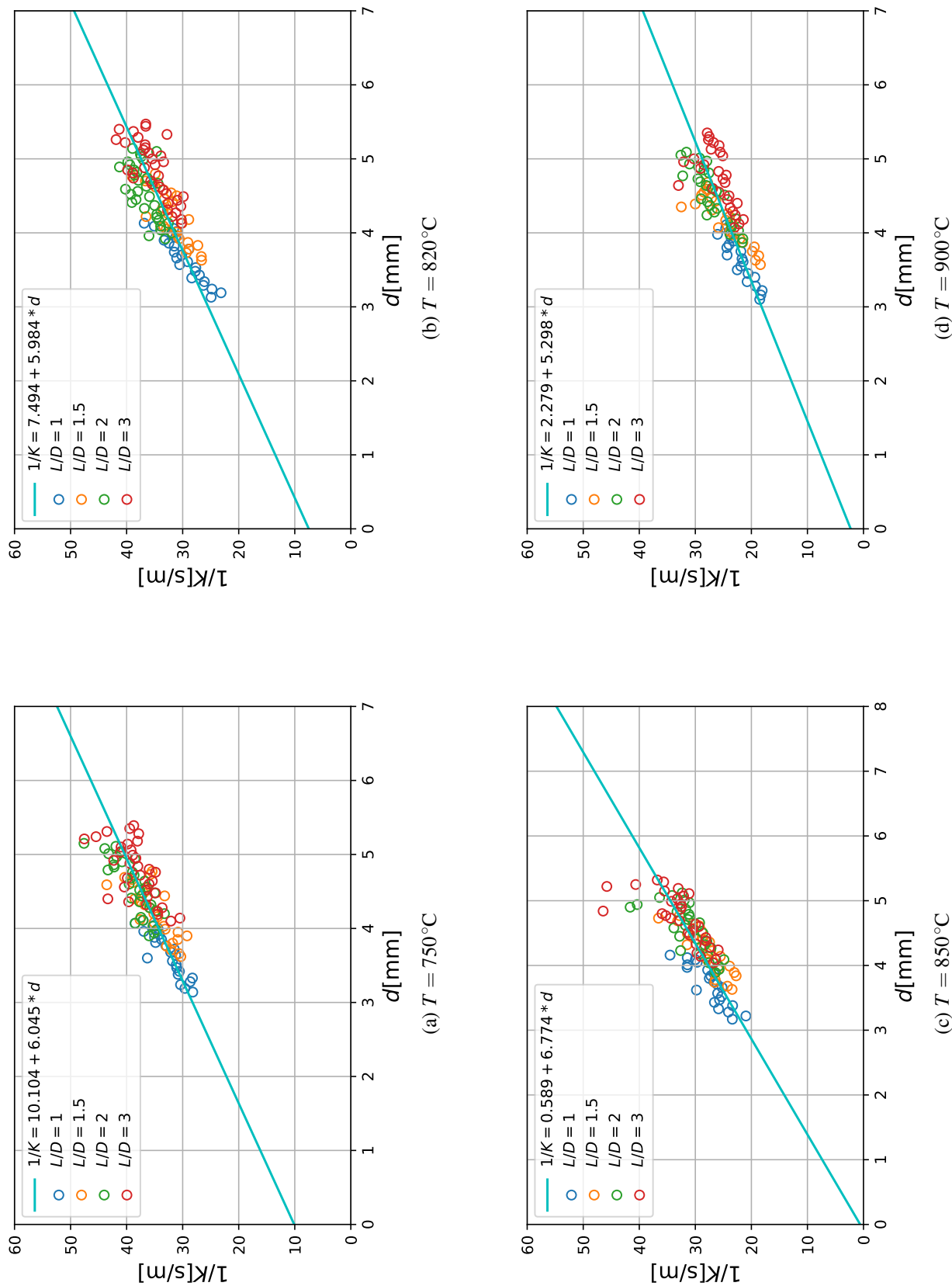


Figura 6.9: Dados instantâneos de resistência global de combustão e diâmetro para gama selecionada e reta de ajuste obtida para os ensaios de videira.

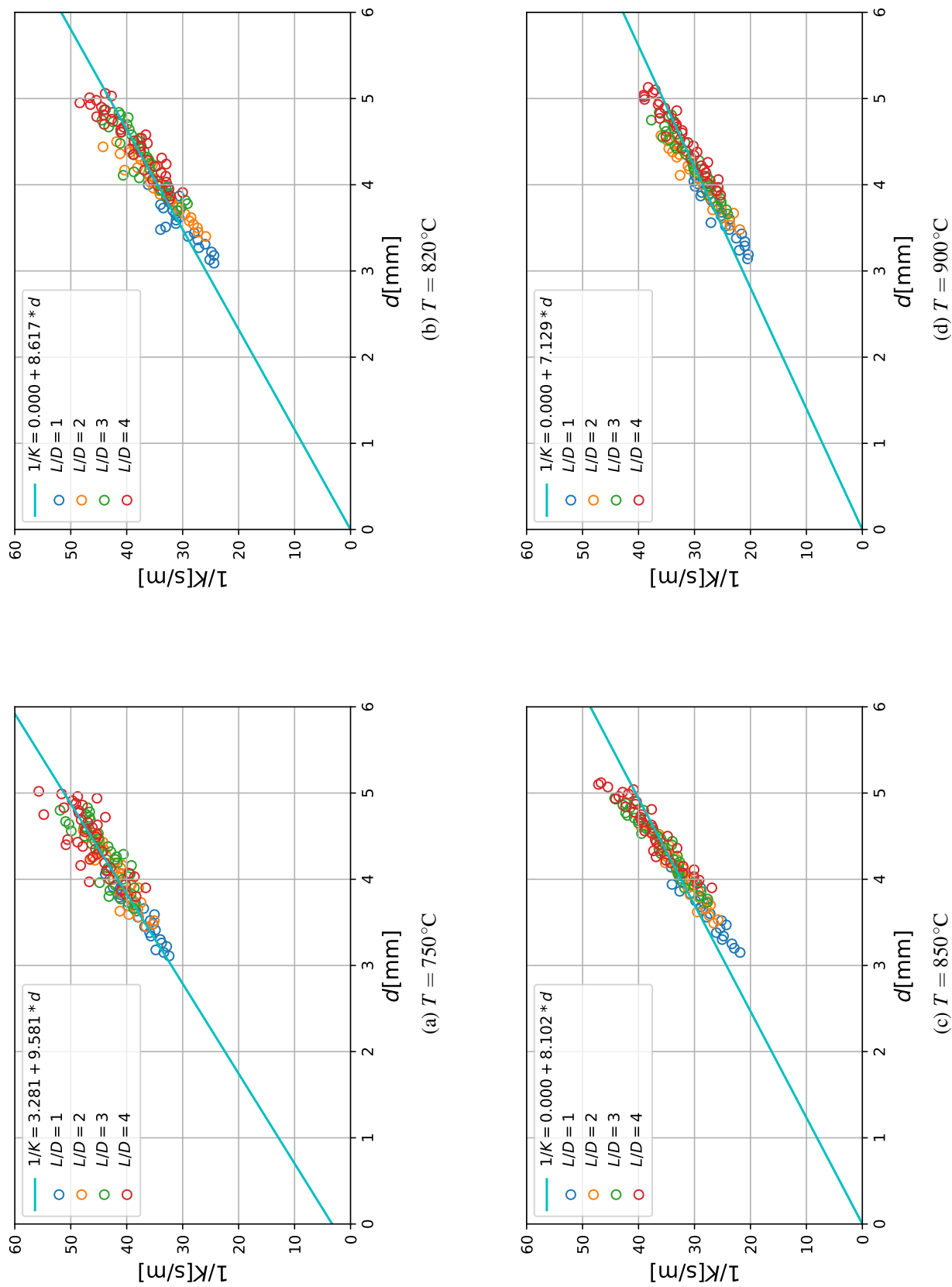


Figura 6.10: Dados instantâneos de resistência global de combustão e diâmetro para gama selecionada e reta de ajuste obtida para os ensaios de tojo.

6.2.5.1 Resultados cinéticos e difusivos

Observando a equação 3.18:

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{k_c} + \frac{d}{ShD_G}$$

nota-se que é possível obter os valores da constante da taxa de reação e o número de Sherwood através do declive e da ordenada na origem das retas obtidas na secção anterior. Sejam as retas dadas pela seguinte equação

$$\frac{1}{K} = a + b \times d \quad (6.23)$$

então

$$k_c = \frac{2}{a} \quad (6.24a)$$

$$Sh = \frac{1}{bD_G} \quad (6.24b)$$

Nas tabelas 6.6 a 6.8 apresentam-se os resultados cinéticos e difusivos obtidos.

Tabela 6.6: Dados cinéticos e difusivos do carvão de kiwi.

$T [^{\circ}\text{C}]$	750	820	850	900
$k_c [\text{ms}^{-1}]$	0.2343	0.2733	1.5639	3.2500
Sh	1.2704	1.1868	1.0306	1.1036

Tabela 6.7: Dados cinéticos e difusivos do carvão de videira.

$T [^{\circ}\text{C}]$	750	820	850	900
$k_c [\text{ms}^{-1}]$	0.1979	0.2669	3.3955	0.8774
Sh	1.2383	1.1326	0.9607	1.1507

Tabela 6.8: Dados cinéticos e difusivos do carvão de tojo.

$T [^{\circ}\text{C}]$	750	820	850	900
$k_c [\text{ms}^{-1}]$	0.6096	∞	∞	∞
Sh	0.78129	0.7866	0.8032	0.8552

Analisando as tabelas e figuras conclui-se que o controlo da reação é maioritariamente difusivo. No caso do carvão do tojo pode-se dizer que acima de 850°C o controlo é puramente difusivo.

6.2.6 Comparação e avaliação dos resultados

Tendo sido obtidos os valores da constante da taxa de reação na secção anterior, é agora possível ajustar uma equação de Arrhenius a estes valores. Deste modo será possível obter os valores

do fator pré-exponencial A e a energia de ativação E_a .

6.2.6.1 Obtenção dos parâmetros cinéticos para os carvões estudados

A equação de Arrhenius relaciona a constante da taxa de reação com a temperatura do seguinte modo

$$k_c = Ae^{\frac{-E_a}{RT_p}} \quad (6.25)$$

ou, aplicando logaritmos naturais aos dois membros da equação

$$\ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{\bar{R}} \frac{1}{T_p} \quad (6.26)$$

em que \bar{R} é a constante universal dos gases perfeitos e T_p é a temperatura da partícula. Deste modo, pode-se ajustar uma reta aos valores de $\ln k_c$ e $1/T_p$ obtidos experimentalmente.

6.2.6.2 Temperatura das partículas

Para prosseguir com a metodologia apresentada na secção anterior, é necessário conhecer a temperatura da partícula. Admitir que o reator é isotérmico, isto é, que as partículas estão à mesma temperatura que o leito, pode induzir alguns erros no resultado. Por isso, segue-se a abordagem utilizada em outros trabalhos como Beça (2011), Tomé (2011), Pereira (2012) e Moreira (2019). Esta abordagem parte do balanço energético de uma partícula de carbono, como mostra a figura 6.11.

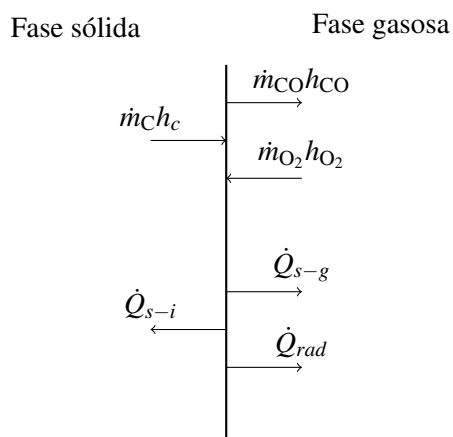


Figura 6.11: Transferências de energia à superfície de uma partícula de carbono a queimar em combustão incompleta à superfície (Beça, 2011).

Admitindo o calor conduzido para dentro da partícula desprezável, por o modelo matemático ser aplicado a intervalos de tempo muito pequenos comparados com o tempo de queima da

partícula e que o processo de combustão se dá em regime permanente tem-se que:

$$\dot{m}_C h_C + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO_2} h_{CO_2} = \dot{m}_C \Delta h' \quad (6.27)$$

onde,

- $\dot{m}_C h_C$ é a energia associada à corrente de carbono;
- $\dot{m}_{O_2} h_{O_2}$ é a energia associada à corrente de oxigénio;
- $\dot{m}_{CO_2} h_{CO_2}$ é a energia associada à corrente de dióxido de carbono;
- $\Delta h'$ é a entalpia de combustão da reação $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ à temperatura do leito.

O desenvolvimento da equação 6.27 pode ser consultado no trabalho de Pereira (2012) e resulta em

$$\dot{m}_C \Delta h' + \dot{m}_{ar} c_{pg} (T_p - T) \frac{\exp\left(-\frac{m_C c_{pg}}{2\pi d k_{tg}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{m_C c_{pg}}{2\pi d k_{tg}}\right)} + \varepsilon_p \pi d^2 \sigma (T_p^4 - T^4) = 0 \quad (6.28)$$

onde,

- $\Delta h' = 9211 \text{ kJ kg}^{-1}$ para 25°C , ignorando-se a sua variação com a temperatura;
- T_p é a temperatura da partícula que se pretende conhecer;
- T é a temperatura do leito no qual está inserida a partícula;
- $\varepsilon_p = 0.95$ é a emissividade de uma partícula de carbono;
- σ é a constante de Stefan-Boltzman;
- k_{tg} é a condutibilidade térmica do gás envolvente da partícula e que se pode considerar igual à do ar à temperatura do leito;
- c_{pg} é o calor específico mássico a pressão constante do gás envolvente;
- d é o diâmetro da partícula em combustão;
- \dot{m}_C é a taxa de queima da partícula e teoricamente dada por

$$\dot{m}_C = 2M_C \pi d^2 K C_p \quad (6.29)$$

sendo, C_p a concentração molar média do O_2 no seio da fase densa do leito e $1/K$ a resistência global à queima em leito fluidizado.

Com a equação 6.28 foram calculadas as temperaturas instantâneas das partículas em cada ensaio. Tendo sido feita uma média à temperatura das partículas dos ensaios da mesma espécie e à mesma temperatura do leito. O cálculo foi executado numa rotina elaborada em Python que pode ser consultada no Anexo A. Na tabela 6.9 apresentam-se as temperaturas das partículas e as constantes da taxa de reação obtidas.

Tabela 6.9: Temperaturas médias das partículas e constantes da taxa de reação.

Temperatura do leito [K]	Kiwi			Videira			Tojo		
	T_p [K]	ΔT [K]	k_c [ms ⁻¹]	T_p [K]	ΔT [K]	k_c [ms ⁻¹]	T_p [K]	ΔT [K]	k_c [ms ⁻¹]
1023.15	1086.93	63.78	0.2343	1080.57	57.42	0.1979	1085.07	61.92	0.6096
1093.15	1146.12	52.97	0.2733	1142.23	49.08	0.2669	1151.01	57.86	∞
1123.15	1177.22	54.07	1.5639	1169.73	46.58	3.3955	1177.78	54.63	∞
1173.15	1223.56	50.41	4.2617	1221.73	48.58	0.8774	1224.17	51.02	∞

6.2.6.3 Parâmetros cinéticos

Nas figuras 6.12 e 6.13 apresentam-se os gráficos de $\ln k_c$ em função de $1/T$ e as retas ajustadas a cada espécie. Não é possível ajustar uma lei de Arrhenius ao carvão de tojo, uma vez que acima dos 820°C se constata controlo difusivo puro, ou seja, a cinética é infinitamente rápida.

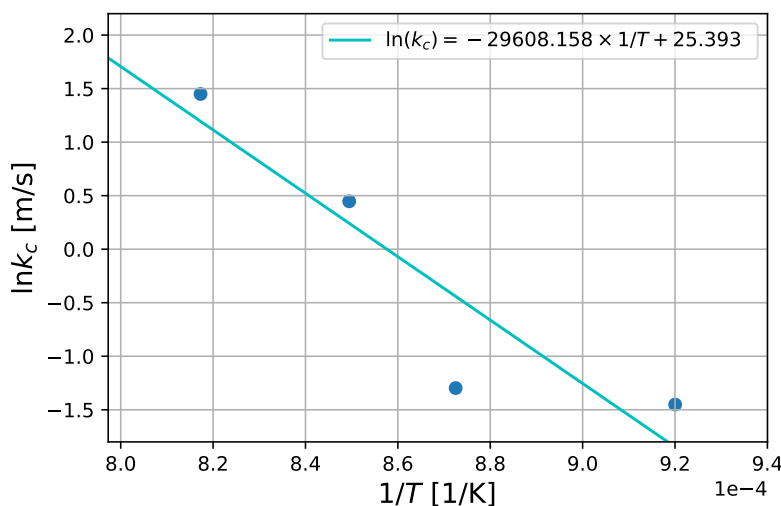


Figura 6.12: Equação de Arrhenius para o carvão de kiwi.

Na tabela 6.10 apresentam-se os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos do ajuste da reta.

Tabela 6.10: Valores da energia de ativação e fator pré-exponencial.

Espécie	Ordenada na origem	declive	A [ms ⁻¹]	E_a [kJ mol ⁻¹]
Kiwi	25.393	-29608.2	1.06E+11	246.16
Videira	15.733	-18645.5	6.80E+06	155.02
Tojo	-	-	-	-

Os valores de energia de ativação são comparáveis com valores encontrados na literatura. Rangel (2007) encontra energias de ativação entre 54 e 117 kJ mol⁻¹ para carvões de pinheiro manso e sobreiro, Tomé (2011) obtém valores entre 56.6 e 169.3 kJ mol⁻¹ para carvões de origem

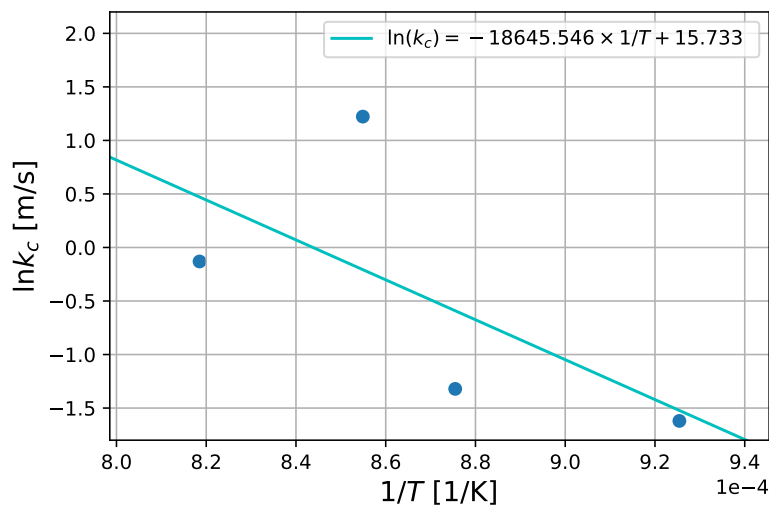


Figura 6.13: Equação de Arrhenius para o carvão de videira.

africana, Pereira (2012) entre 39 a 121 kJ mol^{-1} para carvões de azinho, eucalipto, pinho e sobreiro. Observa-se que os valores de energia de ativação encontrados neste trabalho são elevados, encontrando-se na gama superior da literatura ou, no caso do carvão de videira, superior a estes. O aumento da reatividade do carvão de videira, exibido no segundo ponto a contar da esquerda da figura 6.13, seguido de uma diminuição no primeiro ponto, pode ser provocada por algum efeito catalisador que acelere a combustão devido a algum composto alcalino, alcalino-terroso ou não-metal como o fósforo nas cinzas (Pereira e Pinho, 2015). No entanto, para tirar conclusões mais assertivas seria necessário caracterizar a composição das cinzas, o que extravasa o âmbito deste trabalho.

Capítulo 7

Conclusões e trabalhos futuros

O presente trabalho teve como objetivo principal reavaliar e completar a caracterização dos dados cinéticos e difusivos obtidos em Moreira (2019) para os carvões de kiwi e videira e realizar um estudo preliminar ao carvão de tojo. Ambos os objetivos foram alcançados mediante a realização de várias etapas. Foram elas:

1. Determinação da velocidade mínima de fluidização;
2. Realização da pirólise do tojo;
3. Realização dos ensaios de queima.

A determinação da velocidade mínima de fluidização foi realizada experimentalmente, tendo os resultados sido posteriormente comparados com uma equação teórica. Para o reator utilizado, altura do leito $H_{mf} = 20$ cm, diâmetro das partículas de areia médio $d_p = 283 \mu\text{m}$ e massa volúmica $\rho_{areia} = 2990 \text{ kg m}^{-3}$ constatou-se que os valores de esfericidade $\phi_s = 0.77$ e de fração de vazios em regime de fluidização incipiente $\varepsilon_{mf} = 0.47$ são hipóteses aceitáveis para caracterizar estes parâmetros, quando se comparam as velocidades mínimas de fluidização teóricas com as obtidas experimentalmente. Conclui-se ainda que as velocidades mínimas de fluidização para as gamas de temperaturas usadas estão entre 44.58 e 45.78 mm s^{-1} .

Os carvões das três espécies vegetais foram analisados quimicamente, tendo-se constatado em todas elas um alto teor de cinzas, acima de 10% e no caso do carvão de tojo baixo teor em voláteis, contrastando com os resultados obtidos com os carvões de kiwi e videira. A humidade é inferior a 4% em todos os casos e as percentagens de carbono fixo para os carvões de kiwi, videira e tojo são 71.7% , 71.4% e 84.8% , respetivamente.

Os ensaios de queima revelaram a necessidade da contabilização do carbono presente nos voláteis para o correto fecho do balanço mássico de carbono. Os voláteis foram modelados como propano, o que permitiu taxas de recuperação de carbono na ordem dos 100% . A fração de carbono inicial contida nas amostras foi dada pela soma entre o carbono fixo e o carbono presente nos voláteis. Os valores da fração de carbono inicial dos carvões de kiwi, videira e tojo são 83.20% , 85.00% e 88.3% respetivamente. Foi ainda possível constatar que o pico inicial da concentração

de CO₂ nos gases de escape se deve ao alto teor em voláteis, uma vez que este se observa nos carvões de kiwi e videira mas não se verifica no carvão de tojo. Além disso, notou-se que esse primeiro pico acontece na zona correspondente à libertação da quantidade de carbono presente nos voláteis.

Foi desenvolvida uma expressão para o cálculo do fator de forma para péletes cilíndricas em função da classe L/D . Observou-se o efeito da introdução do fator de correção de esfericidade na modelação da queima da partícula, tendo sido verificado que a falta deste parâmetro pode induzir erro nos resultados. A não introdução deste fator corretivo, assim como a não contabilização do peso dos voláteis na análise da evolução temporal do CO₂, cria uma falsa ilusão de controlo cinético, enquanto que a utilização do mesmo permite um melhor alinhamento e correlação dos dados dos vários ensaios.

A análise das curvas de resistência de combustão permitiu concluir a existência de dois andamentos. Por um lado verificaram-se alguns ensaios com as curvas típicas em “u”, resultado de uma eventual fragmentação inicial. Por outro, notaram-se curvas sempre decrescentes resultado da similar morfologia das partículas dos carvões e ausência de fragmentação inicial.

Foram usados os pontos correspondentes a uma gama de 30 a 70% de fração mássica de carbono consumida para calcular as retas representativas da resistência global de combustão. Estas mostram que o controlo da combustão é maioritariamente difusivo para os carvões de kiwi e de videira, sendo puramente difusivo no caso do carvão de tojo para temperaturas acima de 820°C. Os resultados obtidos para os carvões de kiwi e videira contrastam com os obtidos em Moreira (2019) havendo a suspeita de não ter sido usada a correção de esfericidade e de não se contabilizar os voláteis no balanço do CO₂ neste trabalho, o que levou ao comportamento aparentemente dominado pela cinética da reação obtido no mesmo.

Os parâmetros cinéticos foram conseguidos com base na temperatura da partícula e na sua constante da taxa de reação para os carvões de kiwi e videira. Os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial da equação de Arrhenius obtidos são comparáveis com a literatura, embora sejam mais elevados.

Em futuros trabalhos na instalação recomenda-se uma inspeção minuciosa ao reator, com a eventual desmontagem e montagem do mesmo. Sugere-se que se repitam os ensaios para o carvão de tojo de forma a garantir a fiabilidade dos resultados. Seria, também interessante desenvolver um modelo de queima que englobasse a libertação e combustão dos voláteis, já que para os carvões de kiwi e videira estes representam uma fração mássica importante. Propõe-se ainda um estudo dos componentes da cinza destes carvões, que podem ter influência direta na cinética da reação. Por último, considera-se que seria importante realizar análises a outras espécies, de modo a aumentar o portefólio de espécies estudadas por este método.

Referências

- M. M. Avedesian e J. F. Davidson. Combustion of carbon particles in a fluidised bed. *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 51:121, 1973.
- A. Beça. Estudo prévio da queima de carvão de cortiça em leito fluidizado e obtenção de dados cinéticos. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2011.
- J. Bowman, M. Davidson, J. Peterson e K. Toupin. Biomass combustion technologies: A comparison of a biomass 50 MW modern stoker fired system and a bubbling fluidized bed system. Relatório técnico, Riley Power Inc., Dezembro 2009. Apresentado em: POWER-GEN International.
- BP. BP Statistical review of world energy, 2019.
- R. van den Broek, A. Faaij e Ad van Wijk. Biomass combustion for power generation. *Biomass and Bioenergy*, 11:271–281, 1996.
- S. Caillat e E. Vakkilainen. Large-scale biomass combustion plants: an overview. In L. Rosendahl, editor, *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, capítulo 9, p. 189–223. Woodhead Publishing, 2013. Oxford, Inglaterra.
- R.C. Darton, R.D. La Nauze, J.F. Davidson e D. Harisson. *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 55:274, 1991.
- J. F. Davidson e D. Harrison. *Fluidised Particles*. Cambridge University Press, 1963. Londres, Inglaterra.
- J. P. DeFusco, P. A. McKenzie e M. D. Fick. Bubbling fluidized bed or stoker — which is the right choice for your renewable energy project? Relatório técnico, Babcock and Wilcox Power Generation Group, Inc, Maio 2007. Apresentado em: CIBO Fluid Bed Combustion XX Conference.
- DGEG. Portugal - Key Energy Statistics, março 2019a. Departamento de Planeamento Energético e Estatística.
- DGEG. Produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis - Portugal, abril 2019b. Atualizado em: 01/04/2019.
- T. Ferreira, C. Pereira, J. M. Paiva e C. Pinho. Simple methodology to quantify the fragmentation on batches of char pellets during fluidized bed combustion. *Energy Fuels*, 31:5073–5078, 2017.
- B. Formisani, R. Girimonte e L. Mancuso. Analysis of the fluidization process of particle beds at high temperature. *Chemical Engineering Science*, 53:951–961, 1998.

- J. R. F. Guedes de Carvalho, A. M. F. R. Pinto e C. Pinho. Mass transfer around carbon particles burning in fluidised beds. *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 69, 1991.
- R. P. Hesketh e J. F. Davidson. The effect of volatiles on the combustion of char in a fluidised bed. *Chemical Engineering Science*, 46:3101–3113, 1991.
- How it's Made. How it's made wood pellets. <https://www.youtube.com/watch?v=yzRd9d05jjs>, 2015. Acedido em: 2019-06-16.
- IEA. Our mission. <https://www.iea.org/about/ourmission/>, 2019a. Acedido em: 2019-06-13.
- IEA. World energy outlook. <https://www.iea.org/weo/#scenarios>, 2019b. Acedido em: 2019-06-13.
- F. P. Incropera, T. L. Bergman, A. S. Lavine e D. P. Dewitt. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley and Sons, 2002. Nova Iorque, E.U.A.
- INEGI. Natureza e objetivo. <http://www.inegi.pt/instituicao.asp?idm=1&idsubm=5&LN=>, 2011. Acedido em: 2019-06-13.
- A. A. Kahn, W. de Jong, P. J. Jansens e H. Spliethoff. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90:21–50, 2009.
- M. Kaltschmitt, W. Stricher e A. Wiese. *Renewable Energy*. Springer, 2007. Berlim Heidelberg, Alemanha.
- D. Kunni e O. Levenspiel. *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann, 1991. Nova Iorque, E.U.A.
- M. Mandø. Direct combustion of biomass. In L. Rosendahl, editor, *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, capítulo 4, p. 61–83. Woodhead Publishing, 2013. Oxford, Inglaterra.
- D. Moreira. Estudo da combustão de alguns carvões vegetais em leito fluidizado. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2019.
- M. J. Moura e M. M. Figueiredo. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus*. *Silva Lusitana*, p. 207–216, 2002.
- D. Neves, A. Matos, L. Tarelho, H. Thunman e A. Larsson. Volatile gases from biomass pyrolysis under conditions relevant for fluidized bed gasifiers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127:57–67, 2017.
- T. Patzek e D. Pimentel. Thermodynamics of energy production from biomass. *BPTS*, 24:327–364, 2005.
- C. Pereira. *Queima de Biomassa de Origem Nacional em Leito Fluidizado Borbulhante*. Tese de doutoramento, Faculdade de Engenharia da universidade do Porto, 2012.
- C. Pereira e C. Pinho. Influence of particle fragmentation and non-sphericity on the determination of diffusive and kinetic fluidized bed biochar combustion data. *Fuel*, 131:77–88, 2014.
- C. Pereira e C. Pinho. Analysis of the fluidized bed combustion behavior of *Quercus ilex* char. *Applied Thermal Engineering*, 81:346–352, 2015.

- C. Pinho. *Combustão de coque em leito fluidizado: recolha de dados cinéticos à escala laboratorial*. Tese de doutoramento, Faculdade de Engenharia da universidade do Porto, 1984.
- C. Pinho. *Sebenta de Combustão*, 2011. Departamento de Engenharia Mecânica, FEUP.
- C. Pinho. *Sebenta de Gestão de Energia Térmica*, 2018. Departamento de Engenharia Mecânica, FEUP.
- N. Rangel. *Caracterização da Combustão de Carvões Vegetais em Leito Fluidizado*. Tese de doutoramento, Faculdade de Engenharia da universidade do Porto, 2007.
- J. Riaza, J. Gibbins e H. Chalmers. Ignition and combustion of single particles of coal and biomass. *FUEL*, 202:650–655, 2017.
- L. Ribeiro e C. Pinho. Generic behaviour of propane combustion in fluidized beds. *Chemical Engineering Research and Design*, 82:1597–1603, 2004.
- I. B. Ross. *The Efficiency of Fluidized Bed Combustion*. Tese de doutoramento, University of Cambridge, 1979.
- R. Saidur, E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, S. Hossain e S. Mekhilef. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:2262–2289, 2011.
- M. Silva. Estudo da queima de briquetes de biomassa numa salamandra. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2018.
- The Spyder Website Contributors. Spyder The Scientific Python Development Environment. <https://www.spyder-ide.org/>, 2018. Acedido em: 2019-05-28.
- N. Tomé. Obtenção de dados cinéticos e difusivos para a queima de biomassa de origem moçambicana. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2011.
- S. Van Loo e J. Koppejan. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Earthscan, 2008.
- Q. Wang, W. Zhao, H. Liu, C. Jia e H. Xu. Reactivity and kinetic analysis of biomass during combustion. *Energy Procedia*, 17:869–875, 2012.
- C. K. Westbrook e F. L. Dryer. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames. *Combustion Science and Technology*, 27:31–43, 1981.
- F. M. White. *Viscous Fluid Flow*. McGraw-Hill, 1991. Nova Iorque, E.U.A.
- H. Widell. Industrial- scale biomass combustion plants: engineering issues and operation. In L. Rosendahl, editor, *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, capítulo 10, p. 225–277. Woodhead Publishing, 2013. Oxford, Inglaterra.
- J. P. Wolf. Biomass combustion for power generation: an introduction. In L. Rosendahl, editor, *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, capítulo 1, p. 3–8. Woodhead Publishing, 2013. Oxford, Inglaterra.

Anexo A

Rotinas de Python

Neste anexo são apresentados os algoritmos criados para realizar os cálculos necessários. Estes estão comentados de modo a explicar cada passo do procedimento. Nos casos em que se considere necessário dar mais algumas explicações, estas são apresentadas antes do código.

A.1 Cálculo e representação da reta de calibração em caudal mássico da placa orifício

Os vetores p_{PO} , P_{res_i} , P_{res_f} , tempo, m_{agua} , são colocados pelo utilizador, utilizando os dados registados nos ensaios de calibração. Os valores apresentados presentemente podem ser consultados em Moreira (2019).

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Tue Mar 19 15:46:57 2019

@author: Simao Mateus
"""

#####RETA DE CALIBRACAO#####
#####RAIZ(DELTA P) VS CAUDAL MASSICO#####

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

####Condicoes de calibracao####
P_atm=100330 #Pa
T_amb=(23.2+21.8)/2 #C
rho_agua=-0.0036*T_amb**2-0.0644*T_amb+1000.5 #kg/m^3
g=9.81 #m/s^2
R=8314 #Pa*m^3/(kmol*K)
M_ar=28.85 #kg/kmol
massa molecular do ar
```

```

p_PO=np.array([54, 64,71,81,42,31,21,11,6,94]) #cm_H2O
#Queda de pressao na placa orificio
P_res_i=np.array([8.5,2.5,3.5,0.5,3.5,3.2,3.7,4.5,4.2,0.5]) #cm_H2O
#Pressao inicial no reservatorio
P_res_f=np.array([8.5,5.5,2.5,0.5,3.5,4.8,7.2,8.5,7.5,0.4]) #cm_H2O
#Pressao final no reservatorio
tempo=np.array([62.3,62.79,57.87,57.18,71.63,77.72,103.89,130.74,161.84,52.06]) #s
#Tempo da medicao
m_agua=np.array([8.02,9.08,8.76,9.28,8.24,7.78,8.44,7.64,6.72,9.08]) #kg
#Massa de agua que saiu do reservatorio

#Passagem para unidades SI

P_res_i_Pa=rho_agua*g*P_res_i/100 #Pa
P_res_f_Pa=rho_agua*g*P_res_f/100 #Pa

#Pressao media no reservatorio

P_med=(P_res_i_Pa+P_res_f_Pa)/2

m_dot=m_agua/(rho_agua*tempo)*((P_atm+P_med)*M_ar/(R*(T_amb+273.15)))

#Raiz da pressao medida na placa orificio

raiz_P=(p_PO)**(1/2)

#ajuste de reta

#Reta2 - Ajuste minimos quadrados

n=len(m_dot)
b=((n)*sum(raiz_P*m_dot) - sum(raiz_P)
*sum(m_dot))/((n)*sum(raiz_P**2) - (sum(raiz_P))**2)
a=sum(m_dot)/(n) - b* sum(raiz_P)/(n)

X=np.linspace(2,10,2)
Y=a+b*X

plt.figure(1)
plt.plot(raiz_P,m_dot, 'rx')
plt.plot(X,Y, label='$\dot{m}_{ar}=(\sqrt{\Delta p} \cdot 10^{-6}) \cdot (b \cdot 1000000, a \cdot 1000000)$')
plt.ticklabel_format(style='sci', axis='y', scilimits=(0,0))
axes=plt.gca()
axes.set_xlim([2,10])

```

```

axes.set_ylim([0.0000,0.00022])
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.ylabel("$\dot{m}_{ar}$ [kg/s]")
plt.xlabel("$\sqrt{\Delta p}$, [cm_{H2O}]$")
plt.title("Curva de calibracao da placa orificio")
plt.tight_layout()
plt.savefig("curva_calibracao_placa_orificio.pdf", dpi=200)

```

A.2 Cálculo e representação gráfica da velocidade mínima de fluidização

Correu-se este código para cada ensaio de velocidade mínima de fluidização.

```

# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Fri Mar 1 09:44:35 2019

@author: Simao Mateus
"""

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

Delta_p_PO= [] #[cm_H2O] queda de pressao na placa orificio
Delta_p_L=[] #[cm_H2O] queda de pressao no leito

#Abrir ficheiro de texto onde estao gravados os dados do ensaio

file= open("Ensaio_9_T_900_U_mf.txt", "r")
for linha in file.readlines():
    Delta_p_PO.append(linha.split(",")[0])
    Delta_p_L.append(linha.split(",")[1])
file.close()

#Temperatura do ensaio

T_l=float(Delta_p_PO[0])

#selecao dos dados e passagem de string para float

Delta_p_PO=np.array(Delta_p_PO[2:len(Delta_p_PO)])
Delta_p_PO=Delta_p_PO.astype(np.float)
Delta_p_L=np.array(Delta_p_L[2:len(Delta_p_L)])
Delta_p_L=Delta_p_L.astype(np.float)

#Caudal massico dado pela reta de calibracao

```

```

m_dot=(Delta_p_PO)**(1/2)* 2.15674*10**(-5)-2.7090*10**(-6) #[kg/s]
# caudal massico que percorre a instalacao

P_l=101000 #[Pa]          Pressao 'atmosferica'
T_l=T_l+273.15 #[K]       Tempertura do leito em K
R=287.1#[ J/(kg.K)]      Constante universal dos gases perfeitos
rho_l=P_l/(R*T_l) #[kg/m^3] massa volumica do gas no leito

d=0.0808 #m              Diametro do reator

A=(d**2)/4*np.pi #[m^2]          area da seccao do leito

rho_PTN=101325/((273.15+15)*287.1) # [kg/m^3] massa volumica a PTN

#####
##### U_f condicoes PTN #####
#####

U_f=m_dot/(rho_l*A)*1000 # [mm/s] velocidade do fluido no leito

U_f_PTN=m_dot/(A*rho_PTN)*1000 #[mm/s] velocidade do fluido em condicoes PTN

#perda de carga leito

g=9.81 #[m/s^2]
rho_H2O=1000 #[kg/m^3]

Delta_p_L_Pa=Delta_p_L*rho_H2O*g/100 #[Pa] perda de carga no leito

#####regressoes linerares#####

X=[]
Y=[]

#####Retal - Media
###selecao de pontos para a media
x_1=[0,4]

y_i=Delta_p_L_Pa[x_1[0]:x_1[1]]
n=x_1[1]-x_1[0]
media=sum(y_i)/n
desv_pad=(1/(n-1)*(sum((y_i-media)**2))**(1/2)
print(media)
print(desv_pad)

#####aplicacao criterio chauvenet

```



```

####desvio normalizado em funcao do numero de amostras
TAU=[1.38,1.53,1.64,1.73,1.8,1.86,1.91,1.96,2,2.04,2.1]
tau=TAU[n-3]
y_max=tau*desv_pad
y_i_C=[]
for y in y_i:
    if abs(y-media)<y_max:
        y_i_C.append(y)

####numero de pontos atual e respetiva media e desvio padrao

n_C=len(y_i_C)
media_C=sum(y_i_C)/n_C
desv_pad_C=(1/(n_C-1))*(sum((y_i_C-media_C)**2))**(1/2)

print(media_C)
print(desv_pad_C)

####pontos para desenhar reta

X.append(np.linspace(U_f_PTN[x_1[0]]+0.8,U_f_PTN[x_1[1]-1]-2.4,2))
Y.append([media_C,media_C])

#####Reta2 - Ajuste minimos quadrados
####Selecao dos pontos para o calculo
x_2=[4,9]
n=x_2[1]-x_2[0]
x_reta_2= U_f_PTN[x_2[0]:x_2[1]]
y_reta_2=Delta_p_L_Pa[x_2[0]:x_2[1]]

####Calculo dos coeficientes da reta de ajuste
b=((n)*sum(x_reta_2*y_reta_2) - sum(x_reta_2)
*sum(y_reta_2))/ ((n)*sum(x_reta_2**2) - (sum(x_reta_2))**2)
a=sum(y_reta_2)/(n) - b* sum(x_reta_2)/(n)

####pontos para desnehar a reta
X.append(np.linspace(U_f_PTN[x_2[0]]+.8 ,U_f_PTN[x_2[1]-1]-1,2))
Y.append(a+b*X[1])

#####Avaliacao do ajustamento

x_i=x_reta_2
f_i=a+b*x_reta_2

erro_i=y_reta_2-f_i #Erro
erro_med=(sum(erro_i**2))**(1/2)/n #Erro medio
erro_rel_med=(sum((erro_i**2)**(1/2)/y_reta_2))/n #erro relativo medio
D_med=sum(y_reta_2)/n

```

```

cd=sum((f_i-D_med)**2)/sum((y_reta_2-D_med)**2) #coeficiente de determinacao
cc=(cd)**(1/2) # coeficiente de correlacao
print("erro_med=%f" %erro_med)
print("erro_rel=%f" %erro_rel_med)
print("cd=%f" %cd)
print("cc=%f" %cc)

#####Calculo da velocidade minima de fluidizacao#####
#####Interseccao das retas calculadas#####

U_mf_PTN=(media_C-a)/b #[mm/s]          velocidade minima de fluidizacao PTN
print(U_mf_PTN)

m_dot_U_mf=A*rho_PTN*U_mf_PTN/1000 #[kg/s] caudal massico que percorre a instalacao

U_mf=m_dot_U_mf/(A*rho_l)*1000 #[mm/s] velocidade minima de fluidizacao
# condicoes leito
print(U_mf)

f=open("U_mf_900_6_media.txt", "w")
f.write("U_mf= %f [mm/s] \n" %U_mf)
f.write("cc=%f \n" %cc )
f.write("desv_pad=%f \n" %desv_pad_C)
f.write("m_dot=%f [kg/s]" %m_dot_U_mf)
f.write("U_mf_PTN=%f [mm/s]" %U_mf_PTN)
f.close()
print('U_mf= %f [mm/s]' %U_mf)
print('m_dot= %f [kg/s]' %m_dot_U_mf)
print('U_mf_PTN= %f [mm/s]' %U_mf_PTN)

Passagem dos dados para string para escrever num ficheiro de texto

D=Delta_p_L_Pa.astype('str')
U=U_f.astype('str')

dados=[]
for i in range(len(U)):
    dados.append(U[i]+' '+D[i]+' \n')
    i=i+1

f = open("dados_grafico_T_900_6.txt", "w")
f.writelines(dados)
f.close()

```

```
#####
##### Desenho dos graficos #####
#####
#desenhar a partir de x
x=0

plt.figure(1)
#plt.scatter(U_f_PTN[0:x],Delta_p_L_Pa[0:x],label='aumento de velocidade')
plt.scatter(U_f_PTN[x:],Delta_p_L_Pa[x:],\
label='diminuicao de velocidade', color='C1')
for i in range(2):
    plt.plot(X[i],Y[i],color='C1')
plt.xlabel("$U_{PTN}$ [mm/s]" )
plt.ylabel("$\Delta p$ [Pa]")
plt.legend(loc='lower right')
plt.title("$T=900$ [$^\circ$C]" )
plt.grid(True)
plt.savefig('U_mf_900_9.png')

Delta_p_PO_mf=((m_dot_U_mf+2.7090*10**(-6))/(2.15674*10**(-5)))**2 #cm_H2O
print(Delta_p_PO_mf)

Delta_p_PO_dois_mf=((2*m_dot_U_mf+2.7090*10**(-6))/(2.15674*10**(-5)))**2 #cm_H2O
print(Delta_p_PO_dois_mf)
```

A.3 Cálculo da velocidade mínima de fluidização teórica

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Thu Feb 28 15:47:18 2019

@author: Simao Mateus
"""

import numpy as np

#DADOS

d_p=0.000283 #[m]                diametro particula
epsilon_mf=0.47 #                fracao de vazios
phi_s=0.77 #                    esfericidade das particulas
T=np.array([750, 820, 850, 900]) #[C]    temperaturas
T_K=T+273.15 # [K]              Temperaturas em Kelvin
```

```

P=100000 #[Pa]                                Pressao atmosferica
R=287.1 #[J/(kg.K)]                            Constante de gas perfeito do ar
rho_g=P/(T_K*R) #[kg/m^3]                      Massa volumica ar no leito
rho_p=2990 #[kg/m^3]                          Massa volumica particulas
g=9.81 #[m/s^2]                              aceleracao gravitica
mu=4.092*10**(-7)*T_K**0.666 #[Pa.s]          Viscosidade do ar no leito

rho_PTN=101325/((273.15+15)*287.1)#[kg/m^3]    #masa volumica a PTN

#equacao de Ergun

def F(u_i, epsilon_mf, phi_s, mu, rho_g, rho_p, d_p):
    return 1.75/((epsilon_mf**3)*phi_s)*(d_p*u_i*rho_g/mu)**2 +\
    150*(1-epsilon_mf)/((epsilon_mf**3)*(phi_s**2))*(d_p*u_i*rho_g/mu) -\
    (d_p**3)*rho_g*(rho_p-rho_g)*g/(mu**2)

#Derivada

def dF(u_i, epsilon_mf, phi_s, mu, rho_g, rho_p, d_p):
    return 2*1.75/(epsilon_mf**3*phi_s)*(d_p*rho_g/mu)**2 * u_i +\
    150*(1-epsilon_mf)/(epsilon_mf**3*phi_s**2)*(d_p*rho_g/mu)

#vetor de velocidades, primeira aproximacao

u_0= np.array([0.09, 0.09, 0.09, 0.09]) #[m/s]

erro_ad=0.0001 #Erro admissivel

i=0
u_n=[] # vetor de velocidades minimas de fluidizacao teoricas

#Rotina Newton-Raphson para resolver equacoes

for u in u_0:
    erro=999999999
    while erro>0:
        U=F(u, epsilon_mf, phi_s, mu[i], rho_g[i], rho_p, d_p)
        dU=dF(u, epsilon_mf, phi_s, mu[i], rho_g[i], rho_p, d_p)
        u=u-U/dU
        erro_n= F(u+erro_ad, epsilon_mf, phi_s, mu[i], rho_g[i], \
        rho_p, d_p) * F(u - erro_ad, epsilon_mf, phi_s, mu[i], rho_g[i], rho_p, d_p)
        if erro_n>erro:
            print('nao convergiu')
            break
        erro=erro_n
    i=1+i

```

```

    print(u*1000)
    u_n.append(u*1000)

u_PTN=u_n*rho_g/rho_PTN
print(u_PTN)

```

A.4 Tratamento dos dados de queima

```

# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Tue Apr 23 09:26:23 2019

@author: Simao Mateus
"""

import numpy as np
from scipy import stats

def conv(x):
    return x.replace(',', ' ').encode()

dados=np.genfromtxt((conv(x) for x in open('tojo_820_LD2.ASC')),delimiter=';\'\\',skip_header=7)

T= dados[:,1] +273.15      #[K]

x_CO2= dados[:,2]         #[%]

#####DADOS DAS MEDICOES#####
### A introduzir pelo utilizador em cada ensaio#####
#####
##Diferenca de pressao medida na placa orificio#####
Delta_p_PO=48.1 #cm_H2O

#Massa da carga
m=2.012                #[g]
m=m/1000                #[kg]

#Temperatura do ensaio
T_en=820                #[C]
T_en=T_en+273.15        #[K]

T=np.where(T==273.15,T_en,T)

#Numero de particulas
N=20

#Apos analise dos dados em bruto, definir o offset de CO2

```

```

CO2offset=0.15

#Inicio da contagem
inicio=19

#fim da contagem
fim=1000

#razao L/D
ar=2

#dimensoes das particulas
L=.0095
d_p=0.0045

U_mf=0.04458 #[m/s]          velocidade minima de\
fluidizacao nas condicoes do leito

#####
##### Fim introducao dados#####
#####
T=T[inicio:fim]

x_CO2=x_CO2[inicio:fim]-CO2offset

time=np.arange(0,len(x_CO2),1) #[s]

T_x_time=np.transpose(np.stack((time,T,x_CO2)))

#Guardar dados temperatura, x_cO2 e tempo
np.savetxt('T_x_vs_time_750_2.txt',(T_x_time),delimiter=','\
,header='time[s],T[K],X_CO2[%]',fmt='%.2f')

#####
##### Constantes #####
#####
d=0.0808 #[m]                  diametro do leito

A=np.pi*d**2/4 #[m^2]          area da seccao do leito

rho_PTN=101325/((273.15+15)*287.1) #kg/m^3   Massa volumica do ar a PTN 15C

#percentagem de carbono fixo - mudar consoante a especie
frac=0.883

#Massa especifica da particula
rho_carvao=829.2 # kg/m^3

#Numero de moles de um gas perfeito a PTN por unidade de volume

```

```

n=101325/((273.15+15)*8314) #kmol/m^3

x_o=20.9 # [%] fracao da concentracao molar de oxigenio a entrada do leito

g=9.81 #[m/s^2] aceleracao gravitica

m_leito=1.49 #kg massa de areia no leito

epsilon_mf=0.42#                fracao de vazios

rho_s=2990 #kg/m^3 massa volumica da areia

N_furos=101 # numero de furos

A_o=A/N_furos #[m^2] area pelo numero de furos

#####
##### Calculos iniciais #####
#####

#Caudal massico, pela reta de calibracao
m_dot=(Delta_p_PO)**(1/2)* 2.15674*10**(-5)-2.7090*10**(-6) #kg/s

V_dot_PTN=m_dot/rho_PTN # m^3/s                Caudal volumico a PTN

m_c=m*frac #                massa de carbono na amostra

rho_c=frac*rho_carvao# massa volumica do carbono no carvao

# Diametro inicial da particula de carvao

d_i=(6*m_c/(N*rho_c*np.pi))**(1/3)

#fator de forma

d_s=(3/2*d_p**2*L)**(1/3)
phi=(4*d_s**2/4)/(2*d_p**2/4+L*d_p)
d_i_cor=d_i*phi

#####
##### Integracao de CO2#####
#####

m_cf=np.array([0.0])

for i in time[0:-1]:
    m_cf=np.append(m_cf, 12*V_dot_PTN*n/100*(time[i+1]-time[i])\
    *(x_CO2[i+1]+x_CO2[i])/2+m_cf[i])

```

```

#calculo do diametro
d=(d_i**3-6*m_cf/(np.pi*rho_c*N))**(1/3)

#diametro corrigido
d_cor=phi*d

#####
##### fracao massica #####
#####

frac=m_cf/m_c *100

t_frac=np.transpose(np.stack((time,frac)))

#Guardar fracao massica e tempo

np.savetxt('frac_750_2.txt',(t_frac),delimiter=','\
,header='time[s],m_cf/m_c [%]',fmt='%.2f')

#####
#####Calculo parametros para resistencia global#####
#####

rho_l=(100000/(287.1*T))#[kg/m^3] Massa volumica do ar no leito

U=(m_dot/(rho_l*A))#[m/s]          velocidade de aproximacao

beta=1-U_mf/U

x_H=(x_o-x_CO2)#[%] fracao da concentracao molar de oxigenio a saida do leito

H_mf=m_leito*g/(A*(1-epsilon_mf)*g*(rho_s-rho_l))#[M]

d_eb=(0.54*(U-U_mf)**0.4 * (H_mf/2+4*(A_o)**(1/2))**0.8 / (g**0.2))#[m]

#Difusividade do oxigenio no ar

D_g=0.21*10**(-4)*(T/298)**(3/2)#[m^2/s]

X=(10*H_mf/(d_eb*(g*d_eb)**(1/2))*(U_mf+0.61*epsilon_mf/\
(1+epsilon_mf)*D_g*(g/d_eb)**(1/4)))[#numero de vezes que\
a bolha troca o seu volume em ar

k=(beta*np.e**(-X)-1+(1-beta*np.e**(-X))**2 / (x_H/x_o-beta*np.e**(-X)))[#

```



```
#####
####CALCULO DA RESISTENCIA GLOBAL#####
#####
#sem correcao esfericidade
R=(12*d**2*m_c/(rho_c*d_i**3*A*U*k))

#comcorrecao esfericidade
R_cor=(12*d_cor**2*m_c/(rho_c*d_i_cor**3*A*U*k))

#Guardar resistencia global de combustao e diametro
d_R=np.transpose(np.stack((d*1000,R)))
np.savetxt('d_vs_R_750_2.txt',(d_R),delimiter=',',header='d[mm],R[s/m]',fmt='%.2f')

#Guardar resistencia global de combustao e diametro corrigidos
d_R_cor=np.transpose(np.stack((d_cor*1000,R_cor)))
np.savetxt('d_vs_R_cor_750_2.txt',(d_R_cor),delimiter=',',\
,header='d[mm],R[s/m]',fmt='%.2f')

T_en=T_en-273.15

#Guardar legendas dos graficos
np.savetxt('labels.txt',([ar,intercept,slope,T_en]),delimiter=',')
```

A.5 Representações gráficas da concentração de CO₂, fração de queimados, resistência global de combustão e reta

```
content.# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Wed May 22 10:02:07 2019

@author: Simao Mateus
"""

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy import stats

figura=1
temperature=['750','820','850','900']

files=['1','2','3','4']

#gama de fraao de queimados
controlo=np.array([30,70])

#ciclo para as temperaturas
for temp in temperature:
```

```

T_en=int(temp)

x_all=np.array([])
y_all=np.array([])
cor=0

#ciclo para L/D
for i in files:
    #obtencao resistencia e diametro
    dados=np.genfromtxt('.\\'+temp+'\\' + i\
        +'\\d_vs_R_cor_'+temp+'_'+i+'.txt',delimiter=',',skip_header=1)
    d=dados[:,0]
    R=dados[:,1]

    #obtencao legendas dos graficos
    legendas=np.genfromtxt('.\\'+temp+'\\' +\
        i +'\\labels.txt',delimiter=',')

    #figura de resistencia da combustao em funcao do diametro
    plt.figure(figura)
    plt.plot(d,R,label="$L/D=$"+i )
    plt.xlabel('$d$ [mm]')
    plt.ylabel("$1/K$ [s/m]")
    axes=plt.gca()
    axes.set_xlim([0,6])
    axes.set_ylim([0,60])
    plt.title('Resistencia de combustao a '+temp+'$^\circ$[C]')
    plt.grid(True)
    plt.legend(loc='upper left')
    plt.savefig('.\\'+temp+'\\R_vs_d.pdf',dpi=200)

    #Obtencao dados da fracao queimada
    dados2=np.genfromtxt('.\\'+temp+'\\'\
        +i+'\\frac_'+temp+'_'+i+'.txt'\
        ,delimiter=',',skip_header=1)
    frac=dados2[:,1]

    #selecao de dados para reta de ajuste
    v=0
    j=0
    limites=[]
    #para cada linha no vetor frac
    for linha in frac:
        #se o valor for maior do que o limite v da gama
        if linha>controlo[v]:
            #junta-se o indice do vetor de frac a limites
            #e passa-se para o proximo valor de controlo
            limites.append(j)

```

```

        v=v+1

        #Se v=2 sai-se do ciclo
        if v==2:
            break

        j=j+1

#selecionar valores na gama
x=d[limites[0]:limites[1]]
y=R[limites[0]:limites[1]]

x=np.array(x)
y=np.array(y)

#Desenho dos pontos selecionados de 10 em 10
plt.figure(figura*10)
plt.scatter(x[:10],y[:10],label="$L/D=$"+i\
,edgecolors='C'+str(cor),facecolors='none')
plt.xlabel('$d$ [mm]')
plt.ylabel("$1/K$ [s/m]")
axes=plt.gca()
axes.set_xlim([0,6])
axes.set_ylim([0,60])
plt.title('Resistencia de combustao a '+temp+'$\\degree$[C]')
plt.grid(True)
plt.legend(loc='upper left')

#para manter a coerencia de cores
cor=cor+1

#juntar valores dentro da gama ao vetor utilizado para calcular
#o ajustamento

x_all=np.concatenate((x_all,x))
y_all=np.concatenate((y_all,y))

#desenho da concentracao de CO_2
dados3=np.genfromtxt('.\\'+temp+'\\
'+i+'\\T_x_vs_time_'+temp+'_'+i+'.txt',\
delimiter=',',skip_header=1)
tempo=dados3[:,0]
x_CO2=dados3[:,2]
plt.figure(figura*20)
plt.plot(tempo,x_CO2,label="$L/D=$"+i)
plt.xlabel('$t$ [s]',fontsize=14)
plt.ylabel("$x_{CO_2}$ [%]",fontsize=14)
axes=plt.gca()
axes.set_xlim([0,1250])
axes.set_ylim([0,7])
plt.grid(True)

```

```

plt.title('Concentracao de  $\mathrm{CO}_2$ ')
plt.legend(loc='upper right')
plt.savefig("Evolucao_CO_2"+temp+".pdf", dpi=200)

#Desenho da fracao de queimados
plt.figure(figura*30)
plt.plot(tempo, frac, label="$L/D=$"+i)
axes=plt.gca()
axes.set_xlim([0,1200])
axes.set_ylim([0,140])
plt.grid(True)
plt.legend(loc='lower right')
plt.xlabel('$t[s]$')
plt.ylabel('$\frac{m_{cf}}{m_c}$ [%]')
plt.rc('axes', labelsiz=12)
plt.rc('axes', titlesiz=12)
plt.title('Fracoes massicas de queimados - '+temp+'$^\circ$C')
plt.savefig("frac_"+temp+".pdf", dpi=200)

#ajuste de reta com a funcao stats.linregress
slope, intercept, r_value, p_value, std_err = stats.linregress(x_all,y_all)

#vetores para desenhar a reta
D=np.array([0,10])
RD=slope*D+intercept

#calcula da constante da taxa de reacao
k_c=2/intercept

#calcula do numero de sherwood
Sh=1/(slope*0.21*10**(-4))*((T_en+273.15)/298)**(3/2)/1000

#coeficiente de correlacao
r_2=r_value**2
print(r_2)

#guardar dados cineticos e difusivos
np.savetxt('dados_cin_dif_'+temp+'.txt', (np.array([k_c,Sh])), delimiter=',',\
header='k_c,Sh', fmt='%.4f')
np.savetxt('excel_'+temp+'.txt', (np.transpose(np.array([x_all,y_all])),\
delimiter=',', header='d,R', fmt='%.4f')

#desenhar reta
plt.figure(figura*10)
plt.plot(D,RD,color='C',label='$1/K= %.3f + %.3f *d$' %(intercept,slope))
plt.legend(loc='upper left')
plt.savefig('.\\'+temp+'\\R_vs_d_reta.pdf', dpi=200)

figura=figura+1

```

A.6 Cálculo da temperatura das partículas

Os valores de c_{pg} e de k , que correspondem ao calor específico a pressão constante e a condutibilidade térmica do ar à temperatura do leito, foram obtidos através da biblioteca de funções do programa EES. Apresenta-se o cálculo dessas propriedades na figura A.1.

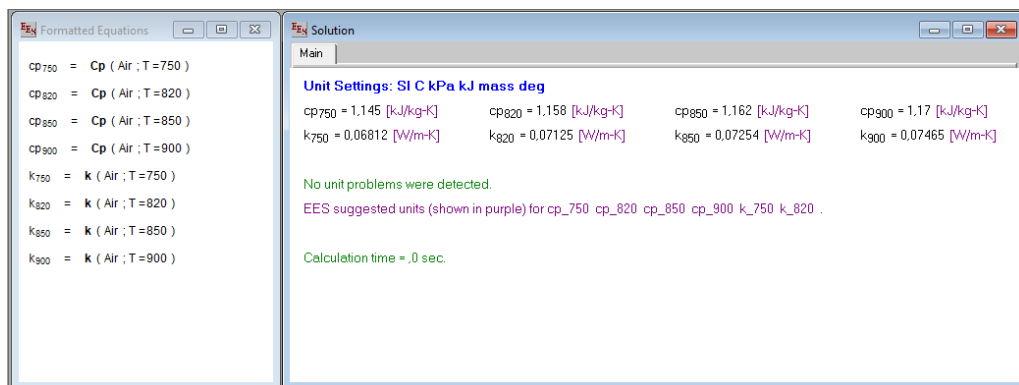


Figura A.1: Cálculo das propriedades do ar às temperaturas do leito.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Fri May 24 14:40:28 2019

@author: Simao Mateus
"""

#temperatura da particula e dados cineticos

import numpy as np
from sympy.solvers import solve
from sympy import Symbol
import matplotlib.pyplot as plt

temperatura=['750','820','850','900']
files=['1','1.5','2','3']

controlo=np.array([30,70])

delta_h=-9211 # kJ/kg
epsilon=0.95
sigma=5.67*10**(-8) # W/m^2K^4

figura=1

#ciclo para temperaturas
for temp in temperatura:
    T_all=np.array([])
```

```

#ciclo para L/D
for i in files:
    #obter dados temperatura leito, fracao queimados, resistencia
    dados=np.genfromtxt('.\\'+temp+'\\'+i+'\\T_x_vs_time_'+\
temp+'_'+i+'.txt',delimiter=',',skip_header=1)
    dados2=np.genfromtxt('.\\'+temp+'\\'+i+'\\frac_'+temp+\
'_'+i+'.txt',delimiter=',',skip_header=1)
    dados3=np.genfromtxt('.\\'+temp+'\\'+i+'\\d_vs_R_cor_'+\
temp+'_'+i+'.txt',delimiter=',',skip_header=1)

    frac=dados2[:,1]
    tempo=dados[:,0]
    T_l=dados[:,1]
    d=dados3[:,0]
    R=dados3[:,1]
    v=0
    j=0
    limites=[]
    for linha in frac:
        if linha>controlo[v]:
            limites.append(j)
            v=v+1
        if v==2:
            break
        j=j+1

    T_l=T_l[limites[0]:limites[1]]
    d=d[limites[0]:limites[1]]/1000
    R=R[limites[0]:limites[1]]
    tempo=tempo[limites[0]:limites[1]]
    #calcula concentracao molar O2
    c=100000/(8.314*T_l)*0.21
    #propriedades do gas
    if temp=='750':
        c_pg=1.145
        k=0.06812
    if temp=='820':
        c_pg=1.158
        k=0.07125
    if temp=='850':
        c_pg=1.162
        k=0.07254
    if temp=='900':
        c_pg=1.17
        k=0.07465

    #caudal massico carbono
    m_c=12*2*np.pi*d**2*(1/R)*c

```

```

T=[]
#resolucao da equacao com sympy.solvers.solve
T_p=Symbol('T_p')
for j in np.arange(len(T_l)):
    x= solve(m_c[j]*delta_h + m_c[j]*c_pg*(T_p-T_l[j])*\
np.exp(-(m_c[j]*c_pg)/(2*np.pi*d[j]*k)) /\
(1-np.exp(-(m_c[j]*c_pg)/(2*np.pi*d[j]*k)))\
+epsilon*np.pi*d[j]**2*sigma*(T_p**4-T_l[j]**4),T_p)
    t=x[1]
    T.append(t)
T=np.array(T)

#desenhar figura temperatura particula e temperatura leito
plt.figure(figura)#T_Vs_time
plt.plot(tempo,T_l-273.15,label='T_l, L/D='+i)
plt.plot(tempo,T-273.15,label='T_p, L/D='+i)
plt.xlabel('$t$ [s]')
plt.ylabel("$T$ [$\degree$C]")
axes=plt.gca()
axes.set_xlim([tempo[0],tempo[-1]])
axes.set_ylim([int(temp)-20,int(temp)+100])
plt.grid(True)
plt.title('Temperatura da particula, T_l='+temp)
plt.legend(loc='upper right')
#juntar vetor com novo calculo de temperaturas
T_all=np.concatenate((T_all,T))
figura=figura+1
plt.savefig("Evolucao_temperatura_"+temp+".png")
np.savetxt('temperatura_particula_'+temp+'.txt',(T_all))

#media de temperaturas dos ensaios a determinada tmeperatura
#do leito
T_media=np.average(np.genfromtxt('temperatura_particula_'+temp+'.txt'))
print(T_media)

```

A.7 Equação de Arrhenius

```

# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Fri May 24 17:56:56 2019

@author: Simao Mateus
"""
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy import stats

#vetores dados pelo utilizador#

```

```
#Constantes de taxa de reacao
k_c=np.array([0.1979,0.2669,3.3955,0.8774])

#temperatura de particula em kelvin
T=np.array([1080.57,1142.23,1169.73,1221.73])

#pontos
x=1/T
y=np.log(k_c)

#ajuste de reta e pontos para desenha-la
slope, intercept, r_value, p_value, std_err = stats.linregress(x,y)
D=np.array([0,1])
RD=slope*D+intercept

#desenho de grafico ln(k_c)vs1/T
plt.figure(1)
plt.scatter(x,y,label='videira',marker='o')
axes=plt.gca()
axes.set_xlim([x[-1]-0.00002,x[0]+0.00002])
axes.set_ylim([-1.8,2.2])
plt.plot(D,RD,label='$\\ln(k_c)=%.3f \\times 1/T + %.3f$ ' %(slope,intercept),color='C')
plt.legend(loc='upper right')
plt.ticklabel_format(style='sci', axis='x', scilimits=(0,0))
plt.grid(True)
plt.ylabel('$\\ln k_c$ [m/s]',fontsize=14)
plt.xlabel('$1/T$ [1/K]',fontsize=14)
plt.title('Equacao de Arrhenius - Videira')
plt.savefig('Arrhenius-Videira.pdf',dpi=200)

#calculo do fator pre-exponencial
A=np.exp(intercept)

#calculo da energia de ativacao
E=-slope*8.314/1000

#impressoes
print(A)
print(E)
```

Anexo B

Calibração da placa orifício

A medição do caudal de ar que passa na instalação é sumamente importante para a realização do trabalho. O conhecimento do seu valor é necessário para os passos da obtenção da velocidade mínima de fluidização e para a correta integração da curva de CO_2 .

A placa orifício foi calibrada com o método do deslocamento positivo, que se baseia no pressuposto de que o volume de água deslocado num intervalo de tempo é igual ao volume de um gás que entra no recipiente no mesmo intervalo. Medindo a massa de água deslocada e o intervalo de tempo consegue-se calcular o caudal médio de gás que entrou no reservatório. Em princípio, seria apenas necessário confirmar a reta de calibração obtida em Moreira (2019), realizando alguns ensaios. Estes foram realizados e corroboraram-na. Porém, esta reta (figura B.1) expressava o caudal volúmico em função da queda de pressão e chegou-se à conclusão que seria mais benéfico apresentar a curva de calibração para o caudal mássico, de modo a evitar confusões.

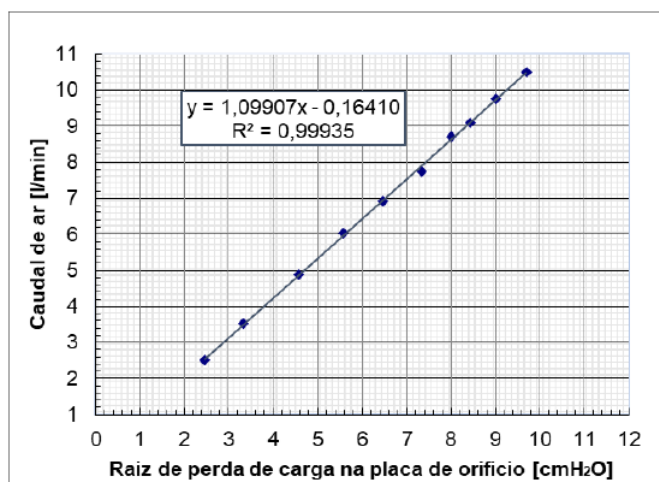


Figura B.1: Curva de calibração da placa orifício. O caudal volúmico está em função da raiz quadrada da queda de pressão na placa orifício Moreira (2019).

Neste anexo aborda-se o fundamento teórico do método, o procedimento experimental, o tratamento de resultados e a obtenção da curva de calibração para o caudal mássico.

B.1 Fundamento teórico

Assumindo um reservatório rígido, não deformável, exemplificado na figura B.2, contendo dois fluidos, um gasoso e outro líquido, não miscíveis. Pode-se escrever que o volume ocupado pelos dois gases é igual ao volume do reservatório:

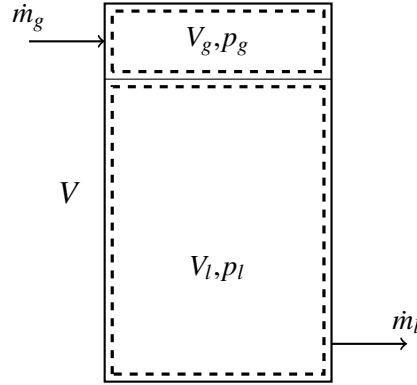


Figura B.2: Reservatório.

$$V = V_g + V_l \quad (\text{B.1})$$

Em que V é o volume do reservatório, constante, V_g o volume ocupado pelo gás num dado instante e V_l o ocupado pelo líquido. Derivando a equação B.1

$$0 = dV_g + dV_l \quad (\text{B.2})$$

Esta equação relaciona a variação do volume de gás com a variação do volume do líquido.

Realizando um balanço mássico ao líquido presente no reservatório num intervalo de tempo infinitesimal dt , tem-se que a variação de massa no reservatório é igual ao caudal mássico de líquido que sai nesse intervalo de tempo

$$d(V_l \rho_l) = \dot{m}_l dt \quad (\text{B.3a})$$

$$\rho_l dV_l + V_l d\rho_l = -\dot{m}_l dt \quad (\text{B.3b})$$

Assumindo que o líquido é incompressível $d\rho_l = 0$, então

$$\rho_l dV_l = -\dot{m}_l dt = -\rho_l \dot{V}_l dt \quad (\text{B.4a})$$

$$dV_l = -\dot{V}_l dt \quad (\text{B.4b})$$

Substituindo, agora, a equação B.4b na equação B.2, pode-se relacionar a variação de volume do gás com o caudal volúmico de líquido

$$dt = \frac{dV_g}{\dot{V}_l} \quad (\text{B.5})$$

Realizando um balanço mássico ao gás contido no reservatório no mesmo intervalo de tempo

$$d(V_g \rho_g) = \dot{m}_g dt \quad (\text{B.6a})$$

$$V_g d\rho_g + \rho_g dV_g = \rho_g \dot{V}_g dt \quad (\text{B.6b})$$

Substituindo a relação encontrada em B.5 na equação B.6b

$$V_g d\rho_g + \rho_g dV_g = \rho_g \dot{V}_g \frac{dV_g}{\dot{V}_l} \quad (\text{B.7})$$

Rearranjando a equação

$$\left(1 - \frac{\dot{V}_g}{\dot{V}_l}\right) \frac{dV_g}{V_g} = -\frac{d\rho_g}{\rho_g} \quad (\text{B.8})$$

Integrando entre os estados inicial e final

$$\left(1 - \frac{\dot{V}_g}{\dot{V}_l}\right) \int_{V_{g1}}^{V_{g2}} \frac{dV_g}{V_g} = - \int_{\rho_{g1}}^{\rho_{g2}} \frac{d\rho_g}{\rho_g} \quad (\text{B.9a})$$

$$\left(\frac{\dot{V}_g}{\dot{V}_l} - 1\right) \ln \frac{V_{g2}}{V_{g1}} = \ln \frac{\rho_{g2}}{\rho_{g1}} \quad (\text{B.9b})$$

O caudal de gás a calibrar é então dado por

$$\dot{V}_g = \left[1 + \frac{\ln(\rho_{g2}/\rho_{g1})}{\ln(V_{g2}/V_{g1})}\right] \dot{V}_l \quad (\text{B.10})$$

Visto que a evolução do gás é isotérmica pode-se escrever, pela equação dos gases perfeitos, que $\rho_{g2}/\rho_{g1} = p_{g2}/p_{g1}$. Em que p_{g1} e p_{g2} são as pressões iniciais e finais do gás. Então a equação B.10 pode ainda ser escrita

$$\dot{V}_g = \left[1 + \frac{\ln(p_{g2}/p_{g1})}{\ln(V_{g2}/V_{g1})}\right] \dot{V}_l \quad (\text{B.11})$$

No caso do volume inicial de gás contido no reservatório ser $V_{g1} \rightarrow 0$ a equação B.11 simplifica-se bastante e o caudal volumétrico do gás passa a ser dado pela expressão, Rangel (2007)

$$\dot{V}_g = \dot{V}_l \quad (\text{B.12})$$

B.2 Descrição da instalação

A representação esquemática da instalação experimental é apresentada na figura B.3. A instalação é constituída pela placa orifício e respetivo manómetro a calibrar. Pelas válvulas de regulação VR e de corte V3, V6 e V7 para regular e direccionar o ar. Pelo reservatório RES, por um recipiente de recolha de água (o balde) B, por um manómetro coluna de água MCRES, válvula de purga V9, pela linha de abastecimento de água e respetiva válvula de corte V8.

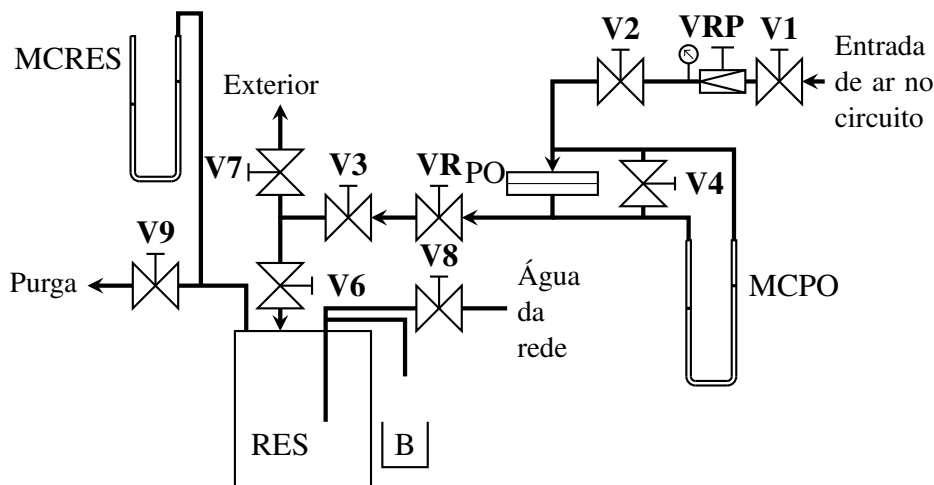


Figura B.3: Esquema da instalação preparada para a calibração da placa orifício pelo método do deslocamento positivo. Legenda: V1, V2, V3, V4, V6, V7, V8 - Válvulas de corte; VR - Válvula de regulação; B - Balde; RES - Reservatório; PO - Placa orifício; VRP - Válvula redutora; MCRES - Manómetro coluna de água do reservatório; MCPO - Manómetro coluna de água da placa orifício.

B.3 Procedimento experimental

O reservatório deve estar cheio de água no início de cada ensaio, para o caudal de volume de água removido ser igual ao caudal volume de ar que entra no reservatório (equação B.12). O primeiro passo é o enchimento do reservatório por meio da abertura da válvula V8 e da válvula de purga V9. A válvula V3 deve estar fechada. Com o reservatório cheio, fecham-se as válvulas V8 e V9.

Em seguida impõe-se a pressão de calibração na válvula VRP. Com a válvula V7 aberta e a V6 fechada, regula-se o caudal de gás a calibrar na válvula VR. Realizando estes passos pode-se dar início ao ensaio. O ensaio inicia-se abrindo a válvula V6 e fechando a válvula V7. O ar começa a entrar no reservatório e expulsa a água do mesmo. A água expulsada é recolhida no recipiente. Ao abrir a válvula V6 vai existir um pico de pressão no manómetro MCRES, antes da água sair, e será necessário esperar que a pressão estabilize no interior do reservatório para começar a recolha e cronometragem da água. Devem ser lidas as pressões inicial e final do ensaio no manómetro MCRES. É necessário ainda registar os valores da pressão atmosférica e da temperatura ambiente, pois, para além de definirem as condições de calibração, serão necessários para calcular a massa

volúmica do gás dentro do reservatório. Este procedimento deve ser repetido tantas vezes quanto o número de pontos de calibração pretendidos.

B.4 Resultados

Os valores registados em Moreira (2019) são apresentados nas tabelas B.1 e B.2. Todos estes valores são necessários para calibrar a placa orifício.

Tabela B.1: Parâmetros registados para a calibração da placa orifício em Moreira (2019).

$\Delta p_{PO} [\text{mmH}_2\text{O}]$	$\Delta p_{inicial} [\text{cmH}_2\text{O}]$	$\Delta p_{final} [\text{cmH}_2\text{O}]$	$\Delta t [\text{s}]$	$m_{agua} [\text{kg}]$
540	8.5	8.5	62.3	8.02
640	2.5	5.5	62.79	9.08
710	3.5	2.5	57.87	8.76
810	0.5	0.5	57.18	9.28
420	3.5	3.5	71.63	8.24
310	3.2	4.8	77.72	7.78
210	3.7	7.2	103.89	8.44
110	4.5	8.5	130.74	7.64
60	4.2	7.5	161.84	6.72
940	0.5	0.4	52.06	9.08

Tabela B.2: Valores de pressão e temperatura necessários para o cálculo da calibração da placa orifício.

Parâmetro	Valor
Pressão atmosférica	100.33 kPa
Temperatura ambiente	23.2 °C
Temperatura da água	21.8 °C
Pressão relativa de calibração definida	1.8 bar

Com os valores tabelados podemos calcular o caudal volúmico de água que sai do reservatório:

$$\dot{V}_l = \frac{m_{agua}}{\Delta t \cdot \rho_l} \quad (\text{B.13})$$

em que ρ_l é calculado com base nas condições de temperatura e pressão registadas. O cálculo do caudal mássico de ar é dado pela combinação das equações B.12 e B.13 multiplicadas pela massa volúmica do ar nas condições dentro do reservatório:

$$\dot{m}_{ar} = \rho_{ar} \dot{V}_l = \frac{M(\Delta P_{med} + P_a)}{\bar{R}T_a} \cdot \frac{m_{agua}}{\Delta t \cdot \rho_l} \quad (\text{B.14})$$

Na equação anterior M é a massa molar do ar, \bar{R} é a constante universal dos gases perfeitos, P_a é a pressão atmosférica e T_a é a temperatura ambiente. ΔP_{med} é a pressão média dentro do

reservatório, que pode ser aproximada como a média aritmética das pressões iniciais e finais, equação B.15.

$$\Delta P_{med} = \frac{\Delta p_{inicial} + \Delta p_{final}}{2} \quad (B.15)$$

A reta de calibração apresenta-se na figura B.4.

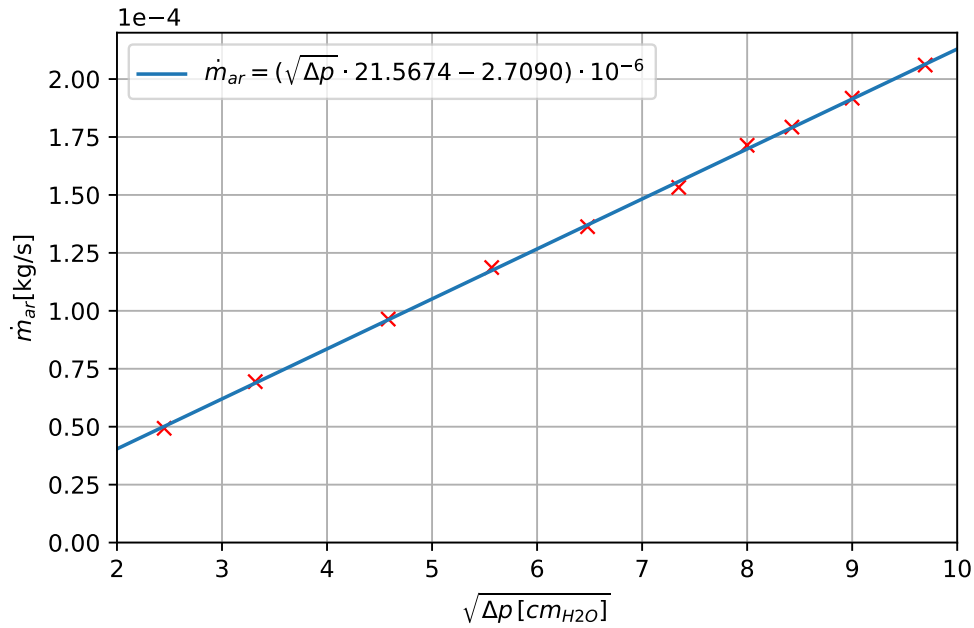


Figura B.4: Curva de calibração da placa orifício. O caudal mássico está em função da raiz quadrada da queda de pressão na placa orifício.

Os pontos calibrados no presente trabalho confirmam a reta obtida em Moreira (2019). Foram calibrados os 4 pontos apresentados na tabela B.3. Estes são representados na figura B.5, juntamente com a reta de calibração obtida:

$$\dot{m}_{ar} = (\sqrt{\Delta p} \cdot 21.5674 - 2.70901) \cdot 10^{-6} \quad (B.16)$$

Tabela B.3: Pontos calibrados para efeitos de verificação da calibração da placa orifício.

$\Delta p_{PO} [mmH_2O]$	$\Delta p_{inicial} [cmH_2O]$	$\Delta p_{final} [cmH_2O]$	$\Delta t [s]$	$m_{agua} [kg]$
190	6.5	10.7	82.52	6.34
194	1.7	3.5	74.23	5.72
158	5.5	8.8	79.76	5.58
152	7.3	10	82.07	5.6

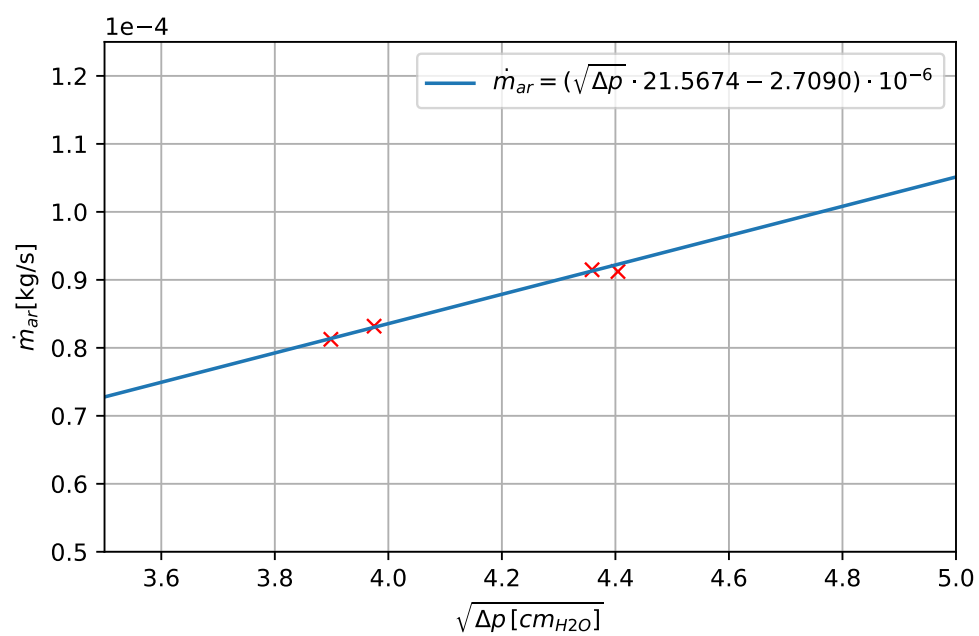
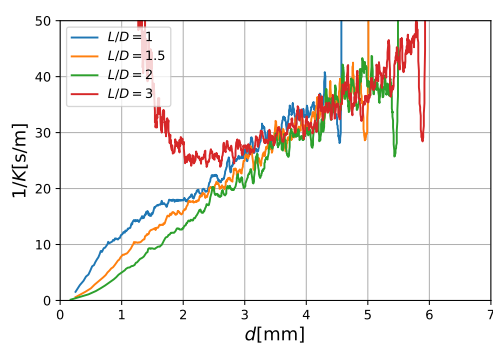


Figura B.5: Curva de calibração da placa orifício representada com os pontos calibrados para a verificação

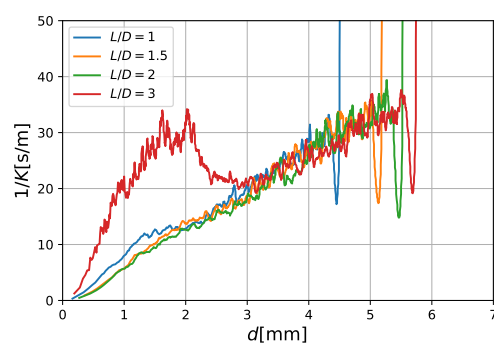
Anexo C

Resistência de combustão

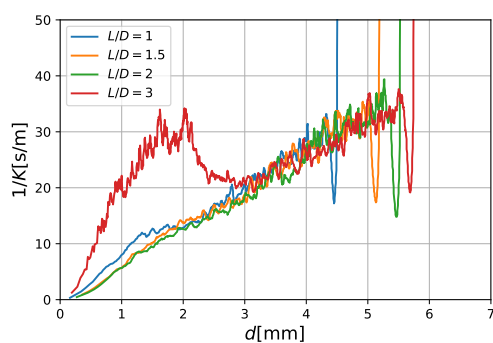
Neste anexo apresentam-se nas figuras C.1 a C.3 os gráficos da evolução da resistência global de combustão com o diâmetro da partícula.



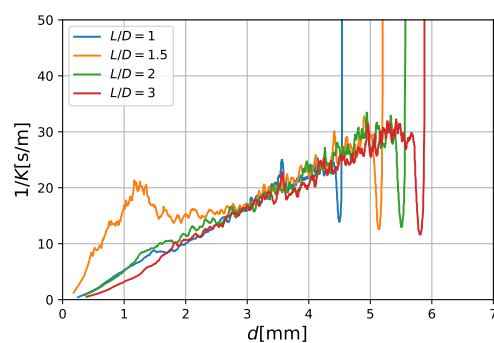
(a) $T = 750^\circ\text{C}$



(b) $T = 820^\circ\text{C}$



(c) $T = 850^\circ\text{C}$



(d) $T = 900^\circ\text{C}$

Figura C.1: Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de kiwi.

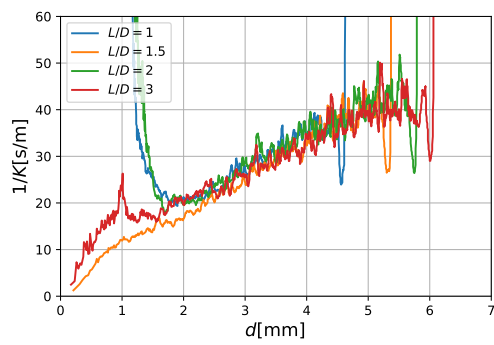
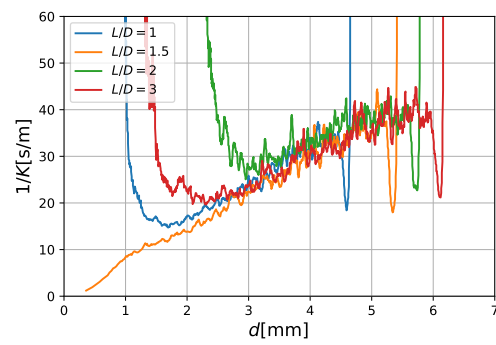
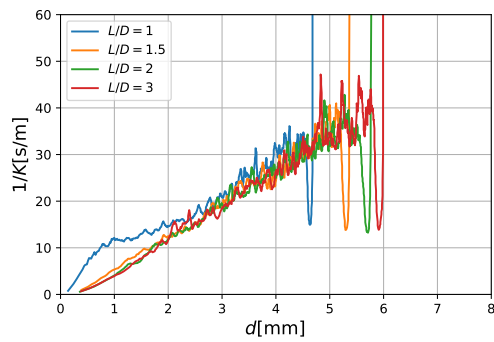
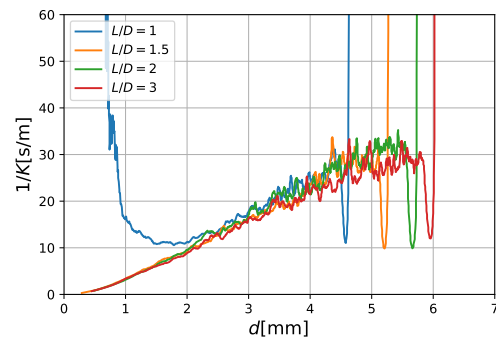
(a) $T = 750^{\circ}\text{C}$ (b) $T = 820^{\circ}\text{C}$ (c) $T = 850^{\circ}\text{C}$ (d) $T = 900^{\circ}\text{C}$

Figura C.2: Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de videira.

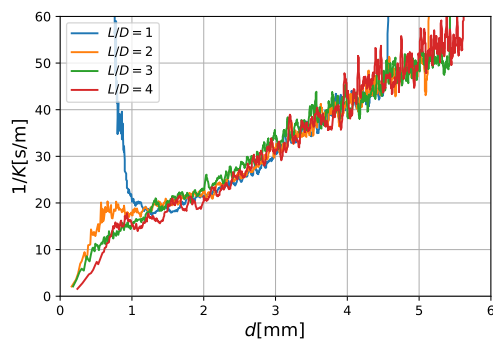
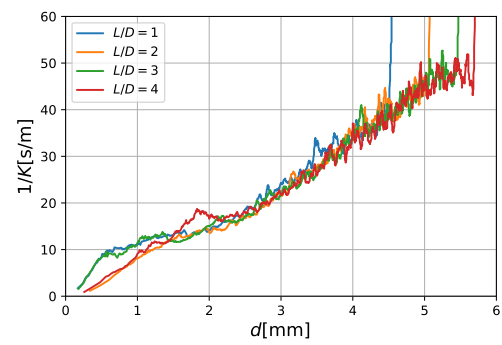
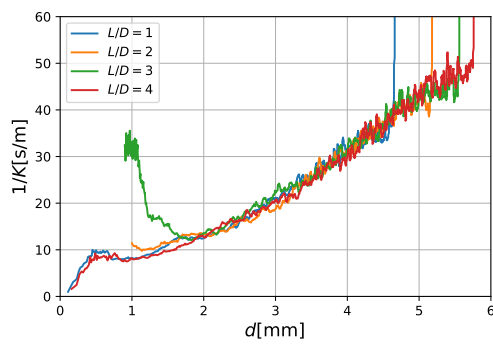
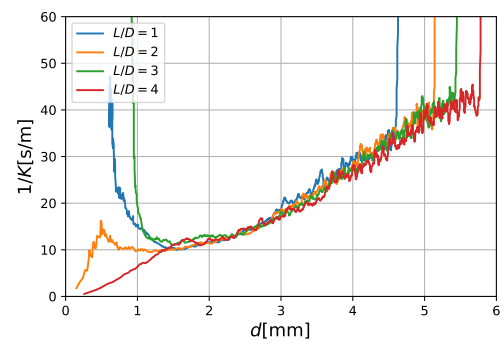
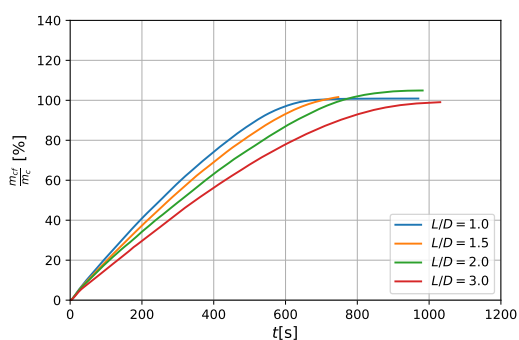
(a) $T = 750^\circ\text{C}$ (b) $T = 820^\circ\text{C}$ (c) $T = 850^\circ\text{C}$ (d) $T = 900^\circ\text{C}$

Figura C.3: Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de tojo.

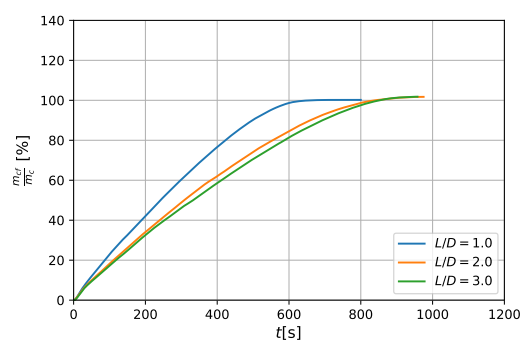
Anexo D

Fração mássica de carbono consumida

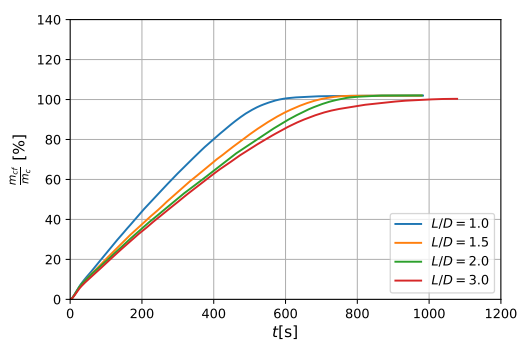
Neste anexo são apresentados, nas figuras D.1 a D.4, a evolução temporal da fração mássica de carbono consumida. Como se pode observar, as frações de carbono consumido são próximas de 100% para o carvão de kiwi e videira. No caso do carvão de tojo são superiores à unidade antes da correção.



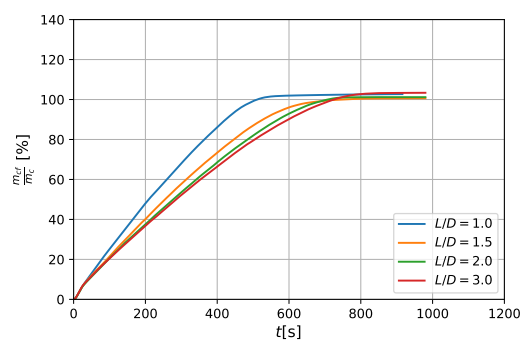
(a) $T = 750^\circ\text{C}$



(b) $T = 820^\circ\text{C}$



(c) $T = 850^\circ\text{C}$



(d) $T = 900^\circ\text{C}$

Figura D.1: Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de kiwi.

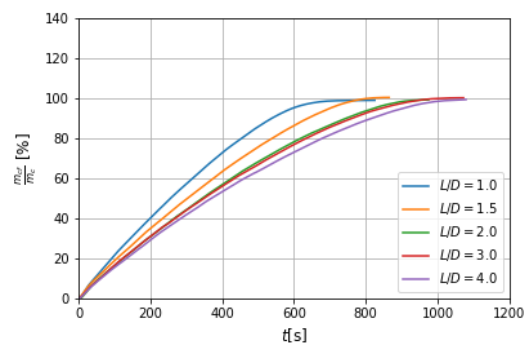
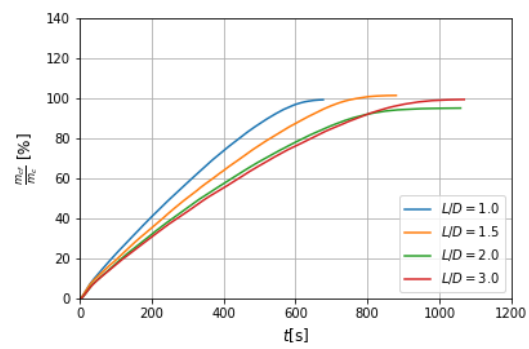
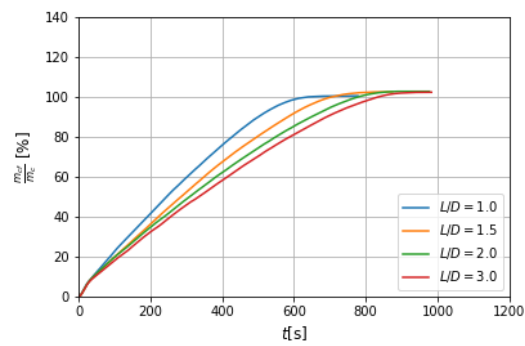
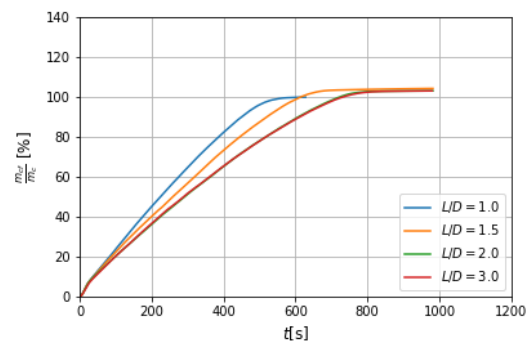
(a) $T = 750^\circ\text{C}$ (b) $T = 820^\circ\text{C}$ (c) $T = 850^\circ\text{C}$ (d) $T = 900^\circ\text{C}$

Figura D.2: Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de videira.

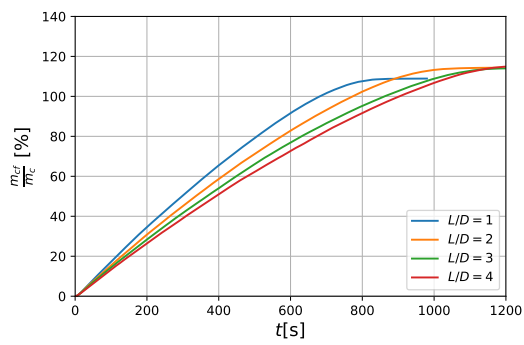
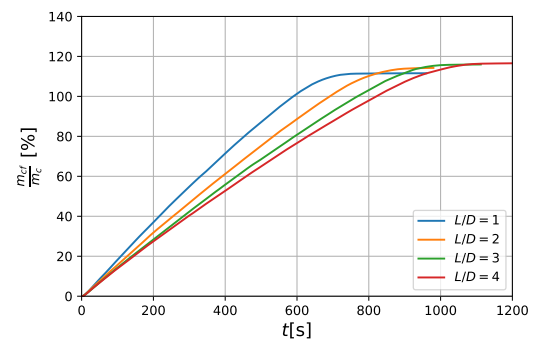
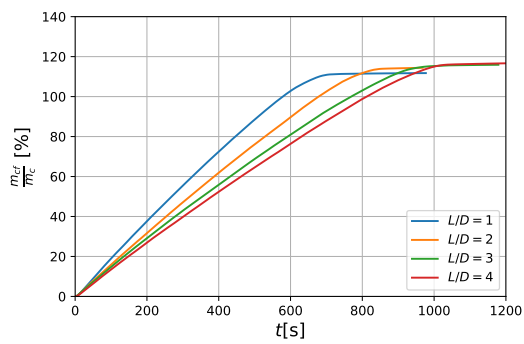
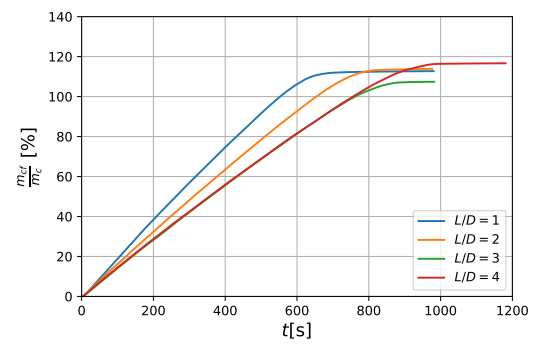
(a) $T = 750^\circ\text{C}$ (b) $T = 820^\circ\text{C}$ (c) $T = 850^\circ\text{C}$ (d) $T = 900^\circ\text{C}$

Figura D.3: Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de tojo.

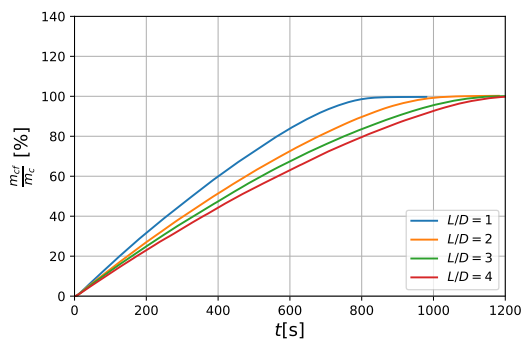
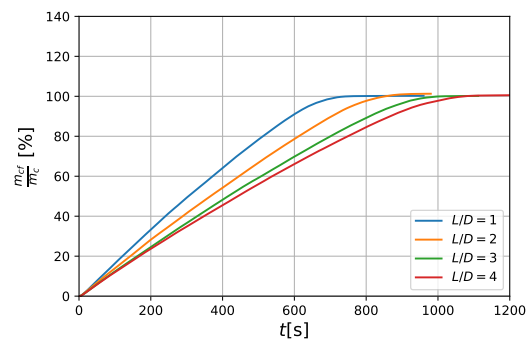
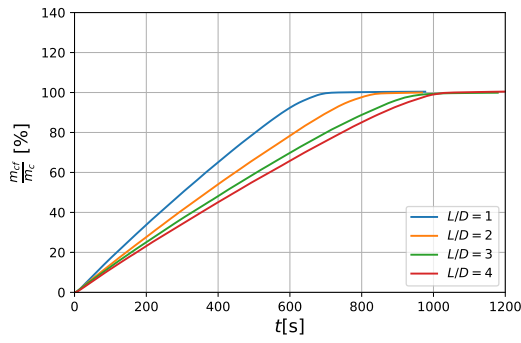
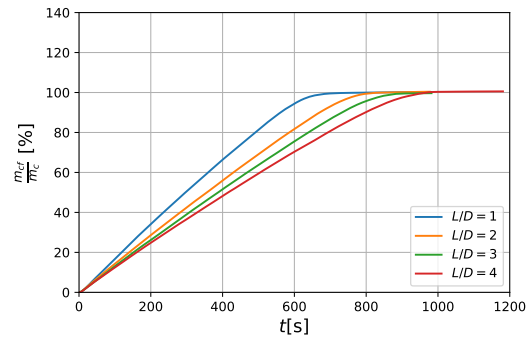
(a) $T = 750^{\circ}\text{C}$ (b) $T = 820^{\circ}\text{C}$ (c) $T = 850^{\circ}\text{C}$ (d) $T = 900^{\circ}\text{C}$

Figura D.4: Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de tojo, com as correções do caudal aplicadas.